

---

Elektrochemische Funktionalisierung von großflächigem CVD-Graphen:  
Transfer, Charakterisierung und Anwendung

---

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Felix Rösicke, M.Sc.

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christoph Arenz

2. PD Dr. Karsten Hinrichs

3. Prof. Dr. Klaus Rademann

Tag der mündlichen Prüfung:

08.08.2017



---

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine neuartige Möglichkeit zur Funktionalisierung von beliebigen Oberflächen entwickelt und getestet. *p*-(N-maleimido)phenyl- (MP) und *p*-Aminophenyl-Reste (AP) wurden auf CVD gewachsenem Graphen via Elektroreduktion der jeweiligen Diazoniumkationen abgeschieden. Die so funktionalisierten Graphenschichten wurden auf verschiedenste Materialien transferiert: Metalle (Gold), Dielektrika (Glas, SiO<sub>2</sub> auf Si) sowie flexible Substrate (PTFE Tape). Die Präsenz der funktionellen Gruppen wie auch ihre kovalente Anbindung wurde durch Infrarotellipsometrie und Ramanspektroskopie bestätigt.

Für das MP-funktionalisierte Graphen wurde mittels optischer Simulation der IRSE-Daten die Dicke der MP-Schicht zu 4.4 nm vor und 4.8 nm nach dem Transfer bestimmt. Die Dicke nach Transfer wurde zusätzlich durch Infrarotgekoppelte Rasterkraftmikroskopie zu 4.4 nm bestimmt. Aus der guten Übereinstimmung der Schichtdicken resultiert ein, im Rahmen der Messgenauigkeit, verlustfreier Transfer des MP-funktionalisierten Graphens.

MP-Graphen wurde via MICHAEL-Addition sowohl mit *p*-Nitrobenzylmercaptan (NBM), als auch mit Cystein-terminierter Peptidnukleinsäure (PNA) modifiziert. Die jeweiligen Moleküle wurden nach dem Transfer per IRSE nachgewiesen. Die Modifikation mit NBM wurde darüber hinaus in einem Mikrofluidikaufbau *in-situ* verfolgt. Die Zeitabhängigkeit der Anreicherung an der MP-Oberfläche wurde mit der auf einer Goldoberfläche verglichen. Die beobachteten Unterschiede deuten auf eine kovalente Anbindung des Thiols an das Maleimid hin.

AP-Graphen wurde mittels Zero-Length-Crosslinking mit *p*-Nitrobenzoesäure (NBA), sowie Carboxyl-funktionalisierten Nanokristallen (Quantum Dots) modifiziert. Die kovalente Anbindung wurde durch Vorhandensein der Amid-I-Bande nachgewiesen und der erfolgreiche Transfer mittels Photolumineszenz-Spektroskopie.

Um das herausragende Potential des Transfers von funktionalisiertem Graphen zu zeigen, wurde PNA-modifiziertes MP-Graphen auf ein vorkontaktiertes Sensor-Array transferiert. Durch einfache Widerstandsbestimmung des Graphens konnte die Hybridisierung mit komplementärer DNA von 1 b-mismatch DNA unterschieden werden.

---





---

## Abstract

A new pathway for the functionalization of arbitrary surfaces was developed and tested. *p*-(N-maleimido)phenyl (MP) and *p*-Aminophenyl (AP) residues were deposited on CVD grown graphene on copper, via electroreduction from the respective diazonium cation. The functional graphene layers were subsequently transferred to a variety of substrates, comprising metals (gold), insulators (SiO<sub>2</sub>, glass) and flexible ones (PTFE tape). The presence and covalent attachment of the desired groups was confirmed via infrared ellipsometry and Raman backscattering spectroscopy. The thickness of the Maleimidophenyl layer was determined via optical simulation of the IR ellipsometry data. The resulting 4.4 nm prior to and 4.8 nm after transfer to a gold film on silicon are in good agreement. The thickness after transfer was additionally measured using AFM, amounting as well to 4.4 nm. All results are in good agreement and confirm the possibility to transfer covalently functionalized graphene without noticeable loss.

MP functionalized graphene was modified wet-chemically. MP-functionalized graphene was modified using the MICHAEL addition, attaching *p*-Nitrobenzylmercaptane (NBM) or cysteine terminated peptide nucleic acid (PNA) to the surface. The success of modification and subsequent transfer was confirmed via infrared ellipsometry. MP-graphene was furthermore integrated in a microfluidic setup. The time dependence of the accumulation of NBM on the functionalized graphene was compared to a similar on a plain gold surface. The different behaviour strongly hints at a covalent bonding between thiol and maleimide.

AP functionalized graphene was modified via zero-length crosslinking with *p*-Nitrobenzoic acid (NBA) and COOH containing Nanocrystals (Quantum Dots). The covalent attachment was shown by the presence of the amide bonds. Additionally, the successful transfer of the Quantum Dots was demonstrated via photoluminescence spectroscopy.

To prove the outstanding potential of the transfer of functionalized graphene, PNA-modified MP-graphene was transferred on top of a pre-contacted sensor array. By simple current measurement, complementary DNA strands could be distinguished from the respective 1 b mismatch DNA.

---



# Inhalt

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.  | Einleitung.....   | 1  |
| 2.  | Theoretische Grundlagen .....   | 5  |
| 2.1 | Elektrochemische Grundlagen.....  | 6  |
| 2.2 | Funktionalisierungs- und Modifikationsreaktionen .....                            | 14 |
| 2.3 | Spektroskopische Methoden .....   | 23 |
| 2.4 | Biosensoren .....   | 29 |
| 3.  | Experimentalteil.....   | 33 |
| 3.1 | Darstellung von großflächigem Graphen.....  | 34 |
| 3.2 | Elektrochemische Funktionalisierung von Graphen auf Kupfer.....                   | 35 |
| 3.3 | Modifikation des Graphens über die aufgebrachte Funktionalisierung .....          | 36 |
| 3.4 | Transfer von Graphen und funktionalisiertem Graphen auf beliebige Substrate ..... | 38 |
| 3.5 | Spektroskopische Methoden.....  | 40 |
| 3.6 | Anwendung der transferierten Schichten .....                                      | 43 |
| 4.  | Ergebnisse und Diskussion .....   | 45 |
| 4.1 | Funktionalisierung von Graphen mit p-(N-Maleimido)phenylresten .....              | 46 |
| 4.2 | Funktionalisierung von Graphen mit p-Aminophenylresten .....                      | 60 |
| 4.3 | Konstruktion eines DNA-Sensors.....   | 67 |
| 5.  | Zusammenfassung .....   | 74 |
|     | Literaturverzeichnis .....  | 76 |
|     | Verwendete Abkürzungen .....  | 83 |
|     | Abbildungsverzeichnis.....  | 84 |
|     | Publikationsliste.....  | 87 |
|     | Konferenzbeiträge .....   | 88 |
|     | Danksagung.....   | 91 |



# 1. Einleitung

Spätestens mit der Verleihung des Nobelpreises für Physik 2010 ist Graphen als Material einem breiteren Publikum bekannt geworden. In der Reihe der Kohlenstoffallotrope nimmt es den Platz des 2D-Allotrops ein, zwischen 0D- (Fullerene) und 1D-Allotropen (Carbon Nano-Tubes) einerseits, sowie den hauptsächlich bekannten 3D-Allotropen Graphit und Diamant andererseits.<sup>1</sup> Graphen ist ein zweidimensionaler Kristall, der vereinfacht gesagt eine einzelne Schicht eines Graphitkristalls darstellt. Diese monoatomare Schicht besteht aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einem gleichmäßigen Sechseck mit 1.42 Å Kantenlänge angeordnet sind<sup>2</sup>.

Als Material ist Graphen in vielerlei Hinsicht herausragend: Graphen besitzt extrem hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten<sup>3</sup> von über  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , mit  $42 \text{ Nm}^{-1}$  die höchste Bruchfestigkeit<sup>4</sup> sowie die höchste Wärmeleitfähigkeit ( $\sim 5000 \text{ W/mK}$ )<sup>5</sup> aller bekannten Materialien. Obwohl es nur eine einzige Atomlage dick ist, absorbiert Graphen 2.3% ( $\pm 0.1\%$ ) des weißen Lichtes<sup>6</sup> und ist auf Substraten wie einem 300 nm  $\text{SiO}_2$ -Film auf Silizium mit bloßem Auge problemlos zu erkennen<sup>7</sup>.

Eines der interessantesten Felder in der Graphen-Forschung ist die Verwendung von Graphen als Sensormaterial. Graphen besitzt aufgrund der Tatsache, dass es ein 2D-Material ist keine Bulk-Eigenschaften. Jede Veränderung der Oberfläche, beispielsweise durch Adsorbate, führt meist zu einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften. Diese Veränderungen können beispielsweise als Änderung des Widerstandes und der Leitfähigkeit gemessen werden, da diese Größen vergleichsweise einfach zu bestimmen sind.<sup>8</sup> Wie sensitiv Graphen auf adsorbierte Moleküle reagiert stellten Schedin et al. 2008 eindrucksvoll dar, als sie die Adsorption *einzelner*  $\text{NO}_2$ -Moleküle an eine Graphenoberfläche in einer Hochvakuumumgebung verfolgen konnten.<sup>9</sup>

So beeindruckend diese Sensitivität einerseits ist, so problematisch ist diese Eigenschaft auch im Hinblick auf die Verwendung in biologischen Systemen. Bereits kleine Moleküle wie CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, Ethanol oder Toluol haben unterschiedlichste Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Graphens. So führen NH<sub>3</sub> und CO zur n-Dotierung, H<sub>2</sub>O und NO<sub>2</sub> hingegen zur p-Dotierung des Graphens.<sup>8,10</sup> In Anbetracht der unglaublichen Vielfalt adsorbierender Moleküle in biologischen Systemen, beziehungsweise daraus entnommener Proben, ist das Einbringen einer gewissen Selektivität wünschenswert. Die Funktionalisierung und Modifikation der Graphenoberfläche mit dem Ziel einer hohen Selektivität gegenüber DNA-Molekülen ist das Ziel dieser Arbeit.

Die Wege der Funktionalisierung von Graphen mit organischen Molekülen können prinzipiell durch die Art der Anbindung an das Graphen unterschieden werden. Die Bindung kann nicht-kovalenter Natur sein, etwa durch van-der-Waals-Kräfte beziehungsweise  $\pi$ - $\pi$ -Stacking bei größeren Aromaten. Die funktionellen Gruppen sind hierbei an Anker-moleküle gebunden, welche üblicherweise ein größeres  $\pi$ -System beinhalten wie Pyrene<sup>11</sup>, Perylene<sup>12</sup> oder Porphyrine<sup>13</sup>. Ein großer Vorteil dieser Art der Funktionalisierung ist, dass nicht in das sp<sup>2</sup>-Gitter des Graphens eingegriffen wird, obwohl bereits durch Adsorption die elektronischen Eigenschaften verändert werden. Der größte Nachteil der nicht-kovalenten Funktionalisierung ist die geringe Beständigkeit der Filme bei weitergehender Modifikation<sup>12,14,15</sup>.

Die Alternative besteht in der kovalenten Modifikation des Graphens. Aufgrund des dabei zwangsläufig erfolgenden Eingriffs in das Kristallgitter des Graphens, bei dem die Hybridisierung einiger Kohlenstoffatome von sp<sup>2</sup> zu sp<sup>3</sup> wechselt, kommt es zu einer starken Veränderung der elektronischen Eigenschaften. Die erreichbare Funktionalisierungsdichte und Stabilität der Anbindung sind jedoch herausragend.<sup>15,16</sup>

Die möglichen Reaktionen zur Ausbildung kovalenter Bindungen zum Graphen sind vielfältig, sie reichen von Polymerisationen<sup>17</sup> über Cyclo-Additionen<sup>18</sup> hin zu Reaktionen mit Radikalen, wie bei der Anbindung von *p*-substituierten Phenylradikalen<sup>15,19,20</sup>. Letztere können sehr gut durch Reduktion aus dem jeweiligen Aryldiazoniumkation dargestellt werden. Diese Reduktion kann sowohl spontan, als auch elektrochemisch erfolgen.<sup>21–23</sup> Die Nutzung von funktionalisiertem Graphen auf verschiedenen Substraten könnte vor allem in Hinblick auf Einsatzmöglichkeiten in Energie- und Biotechnologie sehr vielversprechend sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde großflächiges Graphen, mittels elektrochemischer Reduktion der jeweiligen Diazoniumkationen, mit *p*-(N-Maleimido)phenyl- und *p*-Aminophenyl-Gruppen funktionalisiert. Die Funktionalisierung erfolgte noch auf Kupfer, dem Substrat der chemischen Gasphasenabscheidung. Dadurch wird die Möglichkeit des Transfers funktionalisierter Graphenschichten auf beliebige Substrate eröffnet. Der Erfolg des Transfers konnte in der vorliegenden Arbeit durch quantitative Charakterisierung der Schichten vor und nach dem Transfer belegt werden. Darüber hinaus wurde die Reaktivität der Funktionalisierungen in weitergehenden Modifikationsreaktionen, wie MICHAEL-Addition und Amidierung per Zero-Length-Crosslinking, überprüft. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse wurden im abschließenden Teil der Arbeit verwendet, um als Anwendungsbeispiel einen DNA-Sensor mit PNA als Sondenmolekül zu konstruieren.





## 2. Theoretische Grundlagen

*In diesem Kapitel werden die in der Arbeit verwendeten Präparations- und Charakterisierungsmethoden sowie deren theoretische Grundlagen behandelt.*

*Neben dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenmaterial Graphen wird die elektrochemische Methode der Cyclovoltammetrie erläutert, mittels der das Graphen funktionalisiert wird. Es folgt eine kurze Vorstellung der weitergehenden Modifikationsreaktionen: MICHAEL-Addition und Amidierung per Zero-Length-Crosslinking. Die im Anschluss erläuterten spektroskopischen Techniken bilden das analytische Rückgrat dieser Arbeit. Da die Anwendung für funktionalisiertes Graphen die Konstruktion eines Biosensors beinhalten soll, wird im letzten Teil dieses Kapitels noch auf die allgemeinen Grundlagen der Biosensorik sowie das gewählte Sondenmolekül PNA eingegangen.*

## 2.1 Elektrochemische Grundlagen

### 2.1.1 Graphen als Elektrodenmaterial

Die Graphenflocken, an denen die 2004 von Konstantin Novoselov und André Geim<sup>24</sup> beschriebenen außerordentlichen Eigenschaften nachgewiesen wurden, wurden per mechanischer Exfolierung – der Scotch®-Tape-Methode – gewonnen. Die mit dieser Methode dargestellten Graphen-Flocken ermöglichten eine sehr gute Untersuchung der physikalischen Eigenschaften wie elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, der optischen Transparenz oder der spezifischen Oberfläche.<sup>1,25</sup> Aufgrund der mangelhaften Reproduzierbarkeit und geringen Ausbeute – gemessen am Arbeitsaufwand – eignet sich diese Methode nicht zur Aufskalierung<sup>1</sup> und für größere elektrochemische Testreihen. Das in dieser Arbeit verwendete Graphen wurde mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) auf Kupfer hergestellt. Durch diese Bottom-Up-Synthese hergestelltes Graphen ist ideal für elektrochemische Versuche. Mit optimierten Synthese-Protokollen können großflächige Graphenlagen hoher Kristallqualität hergestellt werden.<sup>26,27</sup> Die Möglichkeit des direkten Transfers des einlagigen Materials umgeht darüber hinaus das Problem der Reorganisation von dispergierten Graphenflocken zu mehrlagigen Strukturen bis hin zu graphit-artigen Stapeln.<sup>28,29</sup>

Das dem CVD-Prozess zugrundeliegende Prinzip ist die Zersetzung kohlenstoffhaltiger Ausgangsverbindungen bei erhöhten Temperaturen auf einer Katalysatoroberfläche. Als CVD-Substrate dienen häufig Übergangsmetalloberflächen wie Nickel, Iridium oder Kupfer. Von diesen drei Metallen eignet sich Kupfer sehr gut zur Darstellung von großflächigen und einlagigen Graphenschichten<sup>26</sup>. Gegenüber Nickel hat Kupfer den Vorteil, dass unter geeigneten Bedingungen einlagiges Graphen gewonnen werden kann<sup>26</sup>. Dies liegt im Abscheidungsmechanismus von Kohlenstoff auf Nickel begründet. Bei Temperaturen nahe des Schmelzpunktes in Metallen wie Nickel besitzt Kohlenstoff eine sehr hohe Löslichkeit. Während des

Abkühlvorgangs diffundiert der Kohlenstoff an die Metalloberfläche und bildet durch Reorganisation zweidimensionale Molekülschichten. Die erwähnte hohe Löslichkeit kann allerdings beim Abkühlvorgang zur Bildung graphitähnlicher Schichtstapel führen<sup>30</sup>. Der entscheidende Unterschied zwischen Nickel und Kupfer liegt in der sehr geringen Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer<sup>31</sup>. Der dem Wachstum auf Kupfer zugrundeliegende Wachstumsmechanismus ist autokatalytischer und dadurch selbstlimitierender Natur<sup>26</sup>. Da das Wachstum des Graphens nicht durch Segregation von gelöstem Kohlenstoff *aus* dem Metall, sondern durch Reorganisation *auf* dem Metall bewirkt wird, besteht keine Möglichkeit der Bildung weiterer Graphenschichten, sobald die Kupferoberfläche bedeckt ist. Obgleich dieser Wachstumsmechanismus auch auf Iridium nachgewiesen wurde<sup>32</sup>, ist Kupfer deutlich kosteneffizienter zu verwenden. Das per CVD hergestellte Graphen auf Kupfer kann zwar sehr großflächig synthetisiert werden<sup>33</sup>, ist jedoch wie das unterliegende Substrat polykristallin<sup>7,34</sup>. Die so entstehenden Korngrenzen sind den elektrischen Eigenschaften abträglich<sup>35,36</sup>.

Graphen ist, ähnlich wie hexagonales Bornitrid, ein zweidimensionaler Kristall, der vereinfacht gesagt aus (theoretisch) unendlich vielen kondensierten Benzolringen besteht. Abbildung 2.1(a) zeigt die Einheitszelle (grau gepunktet) eines Graphen-Kristalls, die Atome A und B, sowie die Einheitsvektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$ . In Abbildung 2.1(b) hingegen ist die Einheitszelle im inversen Raum als grau ausgefülltes Sechseck gezeigt. Hierbei sind  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  die Einheitsvektoren im inversen Raum. Die Atome A und B bilden mit den äquivalenten jeweils das A- und B-Untergitter.

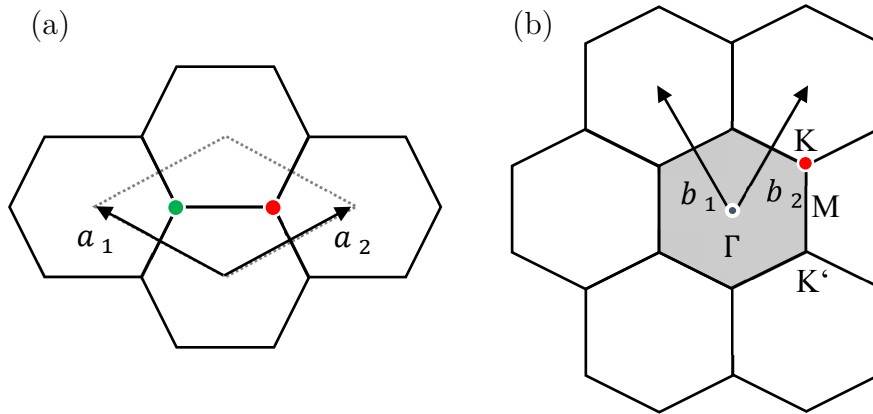


Abbildung 2.1(a): Schematische Darstellung eines Graphen-Kristalls im realen Raum und (b) im inversen Raum. Adaptiert aus Ref.<sup>38,41</sup>.

Des Weiteren sind die Hochsymmetriepunkte der ersten Brillouin-Zone,  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $K'$  und  $M$  eingezeichnet. Jede Einheitszelle enthält zwei Atome und damit acht Valenzelektronen, welche die drei bindenden  $sp^2$ - $\sigma$ -Molekülorbitale (MO) mit je zwei Elektronen befüllen. Die übrigen zwei Elektronen befinden sich im bindenden  $\pi$ -MO. Die antibindenden  $\sigma^*$ - und das  $\pi^*$ -MO bleiben unbesetzt<sup>7,37,38</sup>.

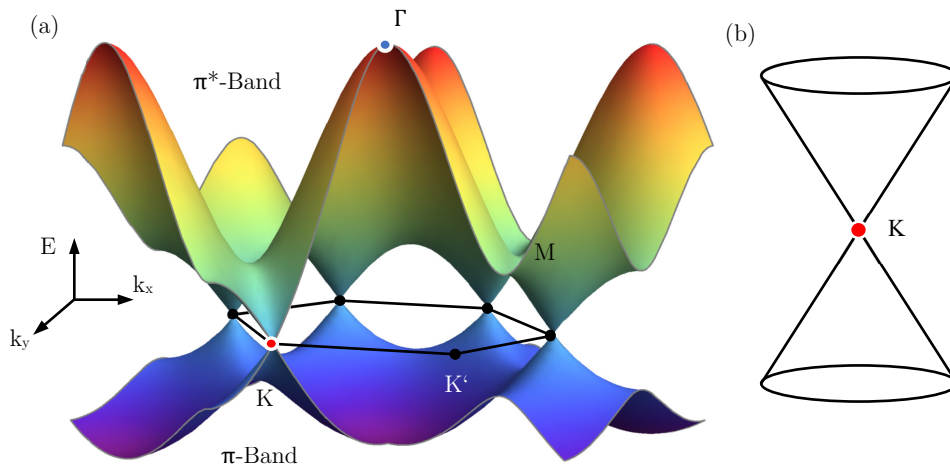


Abbildung 2.2(a): Graphische Darstellung der Elektronen-Dispersionsrelation in der ersten Brillouin-Zone, erstellt mit Hilfe des Wolfram-CFD-Players<sup>39</sup>.

(b): Der Dirac-Kegel, eine vereinfachte Darstellung der Bandstruktur nahe des  $K$ -Punktes<sup>40</sup>. Adaptiert aus Ref.<sup>41</sup>.

Mit dem *Tight-Binding*-Ansatz lässt sich die in Abbildung 2.2(a) graphisch dargestellte Elektronen-Dispersionsrelation berechnen. Im perfekten – nicht dotierten – Graphen-Kristall müssten die  $\pi$ -Orbitale (Valenzband) vollständig gefüllt sein, die antibindenden  $\pi^*$ -Orbitale (Leitungsband) jedoch unbesetzt. Beide berühren sich am Dirac-Punkt (den K- bzw.  $K'$ -Punkten), weshalb Graphen auch als Halbleiter mit verschwindender Bandlücke bezeichnet wird.

Für die Verwendung von Graphen als Elektrodenmaterial müssen zwei grundlegende Betrachtungen angestellt werden. Die erste betrifft die Art von elektrochemisch aktiven Arealen. Es können zwei Bereiche unterschieden werden: die Kantenregionen der Graphenschicht (Abbildung 2.3: grün), sowie die Basalebene (rot). Beide Bereiche zeigen grundlegend unterschiedliche elektrochemische Aktivität.

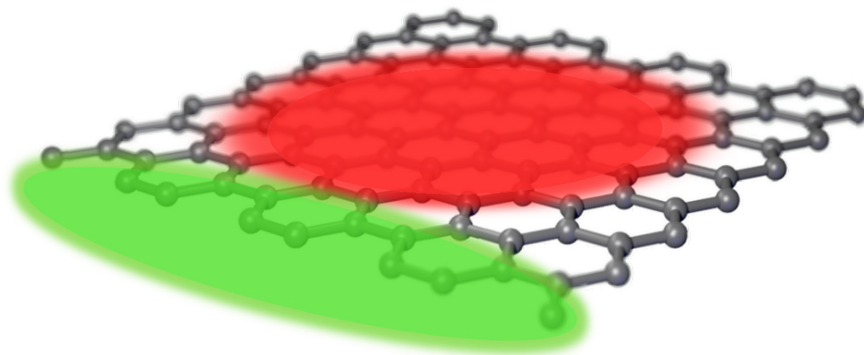


Abbildung 2.3: Schema eines Graphenkristalls mit Basalebene (rot) und Kantenregion (grün).

Durch Untersuchungen an hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (*highly ordered pyrolytic graphite*, HOPG) ist bekannt, dass die Basalebene im Gegensatz zur Kantenebene eine kaum noch messbare bis gar keine elektrochemische Aktivität aufweist<sup>42,43</sup>. Obwohl eine Graphenlage nur eine einzige Kante besitzt, soll im weiteren Verlauf von Kantenregion gesprochen werden. Diese ist im CVD-

gewachsenen Graphen durchaus vorhanden, da auch innerhalb einer zusammenhängenden Schicht Kantenregionen an Korngrenzen vorhanden sind<sup>36</sup>.

Valota et al.<sup>44</sup> haben an mechanisch exfolierten und anschließend in einem Polymer eingebetteten Graphenflocken elektrochemische Experimente durchgeführt. Aufgrund der Einbettung in ein Harzsubstrat stand nur die Basalebene des Graphens im Kontakt mit einer  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ -Lösung. Den Experimenten auf HOPG folgend, hätte auf perfektem Graphen kein Stromtransfer stattfinden dürfen. Die dennoch gemessene voltammetrische Antwort wird von den Autoren auf das Vorhandensein von Defekten im Graphengitter zurückgeführt. Dieser Effekt ist für HOPG bekannt<sup>45</sup>. So führt eine Defektdichte von 1% zu einer Steigerung der heterogenen Elektronentransferrate um den Faktor  $10^3$ . Beispiele für solche Defekte der Basalebene sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Das linke Schema zeigt einen Defekt ohne Leerstelle, die mittlere Kohlenstoffbindung wurde verglichen mit dem normalen Gitter um  $90^\circ$  gedreht, die Struktur ist zwar verzerrt, es entstehen jedoch keine ungebundenen Elektronen (*dangling bonds*). Das rechte Schema zeigt einen Defekt, verursacht durch das Fehlen eines Gitteratoms. Das mittlere Atom des roten Rings weist ungebundene Elektronen auf, daher sind Defekte dieser Art in besonderem Maße für die elektrochemische Aktivität der Basalebene verantwortlich.<sup>28</sup>

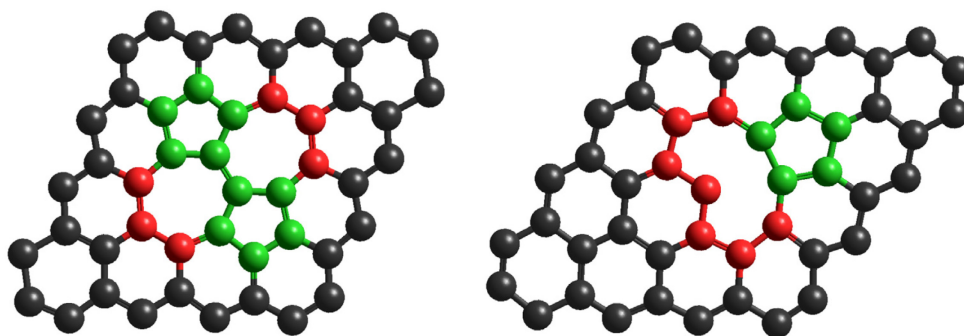


Abbildung 2.4: Schematische Abbildung möglicher Defekte in Graphen.

Basiert auf Ref.<sup>46</sup>.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die vorangegangenen elektrochemischen Betrachtungen nur Reaktionen ohne direkte Reaktionsbeteiligung des Graphens betrafen. Im Falle der in dieser Arbeit angewandten Reduktion von Diazoniumkationen findet jedoch im weiteren Verlauf der Reaktion eine Anbindung eines Phenylradikals an das Graphengitter statt. Koehler et al.<sup>47</sup> haben die Reduktion von *p*-Nitrophenyldiazoniumkationen durch spontanen Elektronentransfer an Graphenflocken untersucht. In Übereinstimmung mit dem vorherigen Abschnitt haben sie gezeigt, dass die Defektdichte, verursacht durch Anbindung der entstehenden Radikale, besonders stark und schnell in den Kantenregionen ansteigt. Für einen einzelnen an Graphen gebundenen Phenylring weisen Dichtefunktionaltheorierechnungen eine vergleichsweise niedrige Bindungsenergie von  $-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  aus. Steigt jedoch die Bedeckungsdichte an, so nehmen auch die Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen zu. Der thermodynamisch günstigste Fall liegt vor, wenn sich zwei Ringe in *para*-Stellung gegenüberstehen<sup>48</sup>, die berechnete Bindungsenergie beträgt dann  $-123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>49–51</sup>

### 2.1.2 Cyclovoltammetrie

Als Methode zur elektrochemischen Funktionalisierung der Graphenschichten wurde in dieser Arbeit ausschließlich die Cyclovoltammetrie angewandt. Bei dieser Methode wird das Potenzial entweder zwischen Arbeits- und Gegenelektrode oder aber zwischen Arbeits- und einer zusätzlichen Referenzelektrode angelegt, während die Gegenelektrode nur für den Ladungstransfer verwendet wird. Die erste Messanordnung wird als 2-, die zweite dementsprechend als 3-Elektrodenkonfiguration bezeichnet.

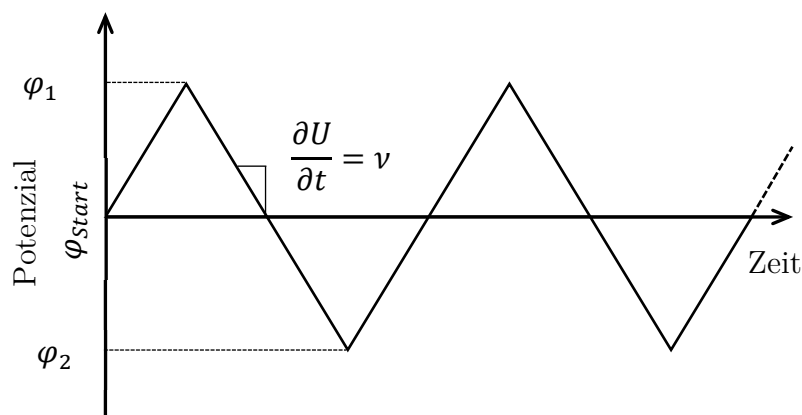
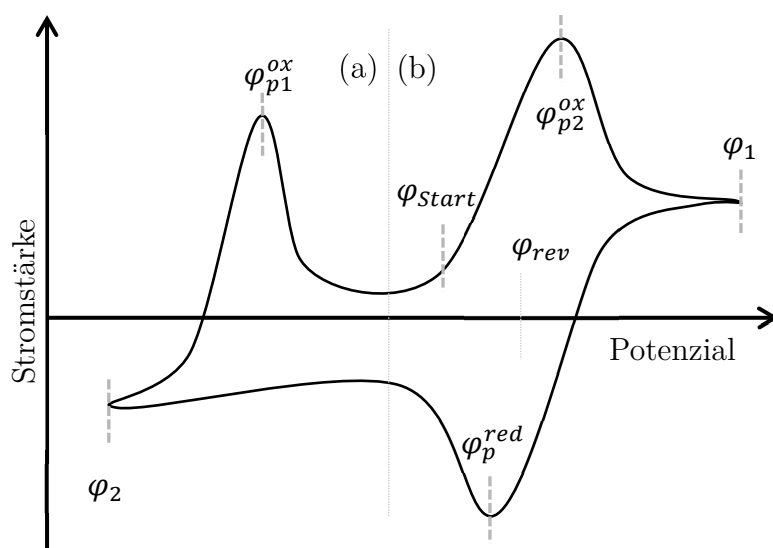


Abbildung 2.5: Spannungs-Zeit-Verlauf der Cyclovoltammetrie.

Das angelegte Potenzial wird, abhängig von der Zeit, vom Startpotenzial aus (Abbildung 2.5:  $\varphi_{Start}$ ), zwischen den beiden Grenzpotezialen ( $\varphi_1$  und  $\varphi_2$ ) linear verändert. Neben dem durch die Grenzpoteziale aufgespannten Potenzialfenster ist die Spannungsvortriebsgeschwindigkeit ( $v$ ) ein wichtiger Parameter. Zur Auswertung wird der gemessene Stromfluss gegen das jeweilig angelegte Potenzial aufgetragen. Aus der resultierenden Strom-Spannungs-Kurve, auch Cyclovoltammogramm genannt, lassen sich vielfältige Schlüsse über die ablaufenden elektrochemischen Prozesse/Reaktionen ableiten.<sup>52</sup>

In Abbildung 2.6 ist ein beispielhaftes Cyclovoltammogramm mit zwei unabhängig voneinander ablaufenden Reaktionen abgebildet.

Abbildung 2.6: Cyclovoltammogramm, das eine irreversible (a) und reversible (b) elektrochemische Reaktion beinhaltet, basiert auf Ref.<sup>41,53,54</sup>.



Im Cyclovoltammogramm können sehr leicht irreversible (Abbildung 2.6(a)) und reversible (Abbildung 2.6(b)) Reaktionen unterschieden werden. Prozesse, bei denen Elektronen von der Elektrode in die Lösung fließen, erhalten per Konvention ein negatives Vorzeichen für den Stromfluss im Cyclovoltammogramm, solche bei denen Elektronen von der Lösung in die Elektrode übergehen ein positives. Reversible Prozesse sind beispielsweise die Oxidation des Eisenzentralatoms in  $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{CN}]_6^{4-}$  zu  $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{CN}]_6^{3-}$ -Komplexen, natürlich inklusive der Rückreaktion, der Reduktion. Zur Identifikation der Spezies kann das reversible Nernst-Potenzial (Abbildung 2.6(b):  $\varphi_{rev}$ ) herangezogen werden<sup>54</sup>.  $\varphi_{rev}$  entspricht dem arithmetischen Mittel der beiden Peakpotenziale  $\varphi_p^{red}$  und  $\varphi_p^{ox}$ . Unter Standardbedingungen entspricht  $\varphi_{rev}$  dann dem Standardpotenzial des Redox-Paares. Die Differenz von  $\varphi_p^{red}$  und  $\varphi_p^{ox}$  lässt sich durch Gleichung (2.1) bestimmen<sup>55</sup>,

$$\Delta E_p = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \quad (2.1)$$

mit dem Peakpotenzial  $E_p$ , der Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$ , der Anzahl an transferierten Elektronen  $z$  und der Faradaykonstante  $F$ . Bei 25 °C und unter Betrachtung eines Ein-Elektronen-Transfers beträgt  $\Delta E_p = 0.059$  V.

Im Falle einer irreversiblen Reaktion fehlt entweder der Oxidations- oder Reduktionspeak. Im Beispiel von Abbildung 2.6(a) ist nur der Oxidationspeak zu beobachten. Stromflüsse, die keinen Peaks zuzuordnen sind, vor allem zu den Grenzen des Potenzialfensters hin, sind oft das Resultat von Deckschichtströmen, also Strömen, die beim Auf- und Abbau von Adsorbatschichten entstehen<sup>41,54</sup>.

## 2.2 Funktionalisierungs- und Modifikationsreaktionen

In diesem Abschnitt werden die elektrochemische Funktionalisierung des Graphens sowie die angewandten Modifikationsreaktionen näher erläutert. Ziel dieser Reaktionen ist es, die Reaktivität der während der Funktionalisierung auf dem Graphen immobilisierten funktionellen Gruppen nachzuweisen. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Möglichkeit des Transfers der Modifikationen und der Graphenschicht als gemeinsame Einheit.

### 2.2.1 Elektrochemische Funktionalisierung der Graphenoberfläche

Die elektrochemische Veränderung von Elektrodenoberflächen ist ein weit verbreitetes Verfahren zum Schaffen gewünschter Eigenschaften der jeweiligen Materialoberflächen. Die Anwendungen reichen von Korrosionsschutz von Metallen<sup>56-59</sup> über die Passivierung von Halbleiteroberflächen zum Erreichen erhöhter Stabilität in der Photovoltaik<sup>22,60</sup> bis hin zur Funktionalisierung für biosensorische Anwendungen<sup>61-63</sup>. Besonders im letzten Fall ist die Bereitstellung unterschiedlichster funktioneller Gruppen wünschenswert, da dadurch die weitergehende Modifikation hin zur maßgeschneiderten Erkennungsschicht für Biosensoren ermöglicht wird.

Diazoniumkationen, genauer *p*-substituierte Phenyldiazoniumkationen, erfreuen sich hierbei seit längerem besonders großer Beliebtheit<sup>64,65</sup>, eröffnen sie doch durch unterschiedlichste Substituenten eine große Vielfalt an funktionellen Gruppen. Die dabei verwendeten Substituenten erstrecken sich von sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen<sup>66</sup> bis hin zu biochemisch interessanten Gruppen wie Aminen<sup>23,67,68</sup>, Carbonsäuren<sup>67,69</sup>, Maleimiden<sup>61,62,67</sup> und Thiolen<sup>70</sup>. Erst kürzlich wurde gezeigt, dass die elektrochemische, getriebene, Reduktion von Diazoniumkationen auf Graphenelektroden ähnliche Ergebnisse liefert wie auf Edelmetalloberflächen<sup>19,20,41,67</sup>. Dies stellt einen nicht zu unterschätzenden Vorteil dar, da über Jahrzehnte

erworbene Erfahrungen mit Diazoniumkationen direkt auf dieses neue Elektrodenmaterial angewandt werden kann.

Der postulierte Mechanismus der Funktionalisierung der Basalebene von Graphen ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ist Graphen in dieser und den folgenden Abbildungen nur ausschnittsweise dargestellt. Nach Adsorption der Phenyldiazoniumkationen (**1/2**) durch  $\pi$ - $\pi$ -Stacking und  $\pi$ -Kation-Wechselwirkung wird bei Erreichen des Abscheidungspotenzials ein Elektron in den Ring injiziert (Abbildung 2.7: Schritt (1)). Das entstehende Radikalanion wird über eine heterolytische Bindungsspaltung der C-N-Bindung in ein Phenylradikal überführt und ein Stickstoffmolekül wird freigesetzt (Schritt 2). Dieses Radikal vermag nun das  $\pi$ -Bindungssystem des Graphens anzugreifen (Schritt 3). Durch die Bildung eines  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms im  $sp^2$ -Graphengitter entsteht eine Störstelle (Defekt), die über Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden kann.<sup>41,47</sup>

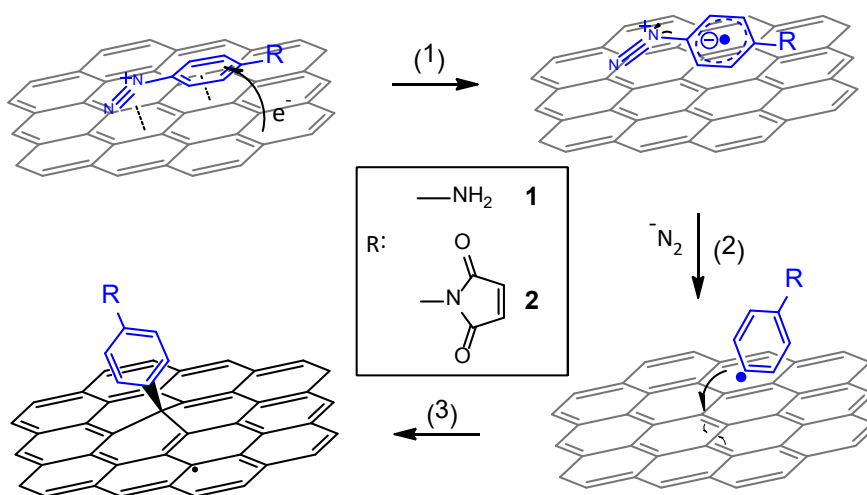


Abbildung 2.7: Mechanismus der elektrochemischen Reduktion von Diazoniumkationen.  
Basiert auf Ref.<sup>19,41,47</sup> Box: in dieser Arbeit verwendete Substituenten.

Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen legen nahe, dass das bei der Reaktion entstehende  $sp^3$ -Kohlenstoffatom ca. 0.7 nm über dem  $sp^2$ -System liegt. Bekyarova et al.<sup>16</sup> haben mittels Rastertunnelmikroskopie gezeigt, dass zwei  $sp^3$ -

hybridisierte Kohlenstoffatome, also Bindungsstellen, auch in unmittelbarer Nachbarschaft (5 Å Abstand) zueinander entstehen können und dass sie im selben Untergitter liegen. Die per DFT errechnete maximale Belegung eines idealen Graphenkristalls mit einer Lage von Phenylringen beträgt aufgrund sterischer Beschränkungen 0.7 nmol/cm<sup>2</sup>.<sup>41,49</sup>

Da die elektrochemische Reduktion der Diazoniumkationen in das Gebiet der Radikal-Reaktionen fällt, sind vielfältige Nebenreaktionen möglich. Dabei sind Dimer-Bildungen, Reaktionen mit dem Lösungsmittel o. Ä. denkbar. Darüber hinaus bildet sich bei Angriff des Phenylradikals am Graphen ein zweites Radikal, welches nicht zwangsläufig mit einem zweiten Phenylradikal reagieren muss, sondern mit dem Lösungsmittel und/oder Verunreinigungen aus der Lösung reagieren kann<sup>22</sup>. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der Bestimmung der elektrochemischen Effizienz der Abscheidungsreaktion. Bei Rösicke et al.<sup>19</sup> wurde sie über das Verhältnis der durch Quarzmikrowaagenmessungen ermittelten Massenabscheidung zur elektrochemisch bestimmten Massenabscheidung, berechnet. Hierbei gibt die Quarzmikrowaagenmessung die tatsächlich abgeschiedene Masse an, während die elektrochemisch aus dem Stromfluss bestimmte Massenabscheidung das Maximum darstellt.<sup>69</sup> Für Graphen als Elektrodenmaterial liegt die elektrochemische Effizienz mit ca. 22% im ersten Zyklus tatsächlich höher als auf Gold (ca. 14%), nimmt jedoch mit zunehmender Abscheidungsdauer ähnlich ab wie bei einer Abscheidung auf Gold<sup>20,67</sup>.

### 2.2.2 Anbindung von Thiolen via MICHAEL-Addition

Der Mechanismus der von Arthur Michael zuerst beschriebenen und später nach ihm benannten MICHAEL-Addition<sup>71</sup> setzt sich zusammen aus einem nucleophilen Angriff eines Nucleophils an das β-Kohlenstoffatom einer ungesättigten Carbonylverbindung (vinyloges System), der eine Protonierung folgt.<sup>72</sup> Mit dem Pearson-Konzept<sup>73</sup>, auch HSAB-Konzept genannt, lässt sich die vergleichsweise

hohe Selektivität der Kopplung von Thiolen mit Maleimiden gut erklären<sup>74</sup>. Dieses „**H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases“-Konzept erlaubt qualitative Aussagen über die Reaktivität von Lewis-Säuren und -Basen. Als „hart“ werden hierbei eher kleine, wenig polarisierbare Teilchen mit hoher Ladungsdichte bezeichnet, beispielsweise  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{F}^-$ -Ionen. „Weiche“ Teilchen zeichnet im Gegensatz dazu ihre Größe und geringe Ladungsdichte aus, mit einer damit einhergehenden hohen Polarisierbarkeit. Beispiele für „weiche“ Atomionen sind  $\text{Cs}^+$  und  $\text{I}^-$ -Ionen.

Die zentrale Aussage des HSAB-Konzepts lautet, dass „harte“ Lewis-Säuren mit „harten“ Lewis-Basen bevorzugt Bindungen eingehen und umgekehrt „weiche“ Lewis-Säuren mit „weichen“ Lewis-Basen<sup>73</sup>. Angewandt auf die vorliegende Carbonyl-Chemie zeigt sich in Thiolaten eine „weiche“ Lewis-Base als Nucleophil, sowie eine „weiche“ Lewis-Säure an der 4-Position des MICHAEL-Systems, dem Elektrophil (mit dem Sauerstoff an Position 1). Tatsächlich läuft die Addition so schnell und regioselektiv ab, dass sie zu den Click-Reaktionen gezählt wird<sup>74</sup>. In Abbildung 2.8 ist der Mechanismus der Thiol-Maleimid-MICHAEL-Addition dargestellt.

Üblicherweise wird eine Base wie (N,N)-Diethylamin der Reaktionsmischung zugesetzt, um die Reaktion zu ermöglichen. Die Durchführung dieser Reaktion ist jedoch auch ohne (organo-)Katalysator möglich, sofern das Lösungsmittel genügend polar ist. Darüber hinaus laufen sie mit nahezu 100% Ausbeute ab, sofern aktivierte Carbonylspezies wie Maleimide verwendet werden. Aktiviert, da das Vorhandensein zweier *cis*-ständiger Carbonylgruppen in Verbindung mit einer hohen Ringspannung im Fünfring in außerordentlichen Reaktionsgeschwindigkeiten resultiert.<sup>75</sup>

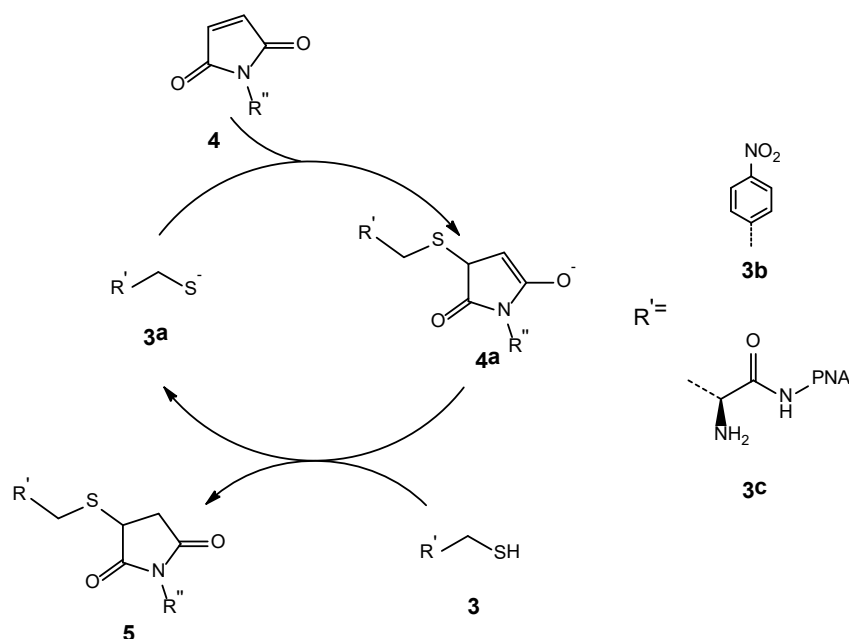


Abbildung 2.8: Anionischer Ketten-Mechanismus der MICHAEL-Addition eines Thiols an eine Maleimidgruppe. Basiert auf Ref.<sup>75</sup>. Gezeigt sind die Strukturen von Nitrobenzylmercaptan (**3b**) und der Cys-terminalen PNA (**3c**).

Durch spontane Deprotonierung des Thiols (Abbildung 2.8: **3**) entsteht ein Thiolat (**3a**). Das Thiolat greift an einem der beiden  $\beta$ -C-Atome des Maleimids (**4**) an, wobei ein Enolat (**4a**) entsteht. Durch Deprotonierung eines Thiols, damit verbundener Protonierung des Enolats und anschließender tautomerer Umlagerung entstehen das Additionsprodukt (**5**) und ein neues Thiolat, welches erneut reagieren kann.<sup>75</sup>

### 2.2.3 Bildung von Amidbindungen via Zero-Length-Crosslinker

Als Crosslinker werden üblicherweise Substanzen bezeichnet, die die Möglichkeit besitzen, zwei funktionelle Gruppen miteinander zu verknüpfen. Sie werden hauptsächlich bei der Untersuchung von Protein-Strukturen und Protein-Protein-Interaktionen eingesetzt, da durch Vernetzung von Aminosäureseitenketten eine Fixierung der dreidimensionalen Struktur ermöglicht wird.<sup>76</sup> Anhand der Vernetzungslänge können zwei Gruppen von Crosslinkern unterteilt werden. Crosslinker mit einer bestimmten Anzahl von Spacer-Atomen, und solche, die eine

Vernetzung ohne Insertion zusätzlicher Atome herstellen, sogenannte Zero-Length-Crosslinker. In Abbildung 2.9 sind Beispielsubstanzen beider Gruppen dargestellt. Bissulfosuccinimidylsuberat (BS3) ist als doppelter Aktivester in der Lage, beispielsweise zwei benachbarte Aminogruppen in Seitenketten der Aminosäure Lysin zu verknüpfen.

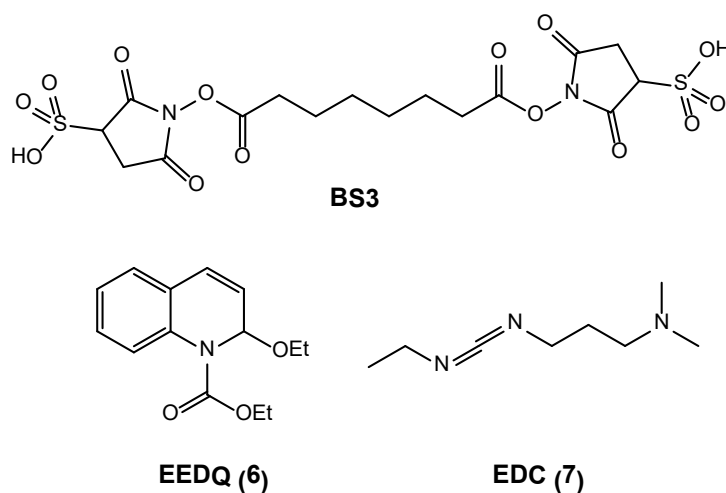


Abbildung 2.9: Strukturen der Crosslinker BS3, EEDQ und EDC.

In dieser Arbeit wurde darauf verzichtet, zusätzliche Atome als Spacer einzubringen, um eine minimale Schichtdicke zu gewährleisten. Zu diesem Zweck wurden die Zero-Length-Crosslinker N-ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin<sup>77</sup> (EEDQ, **6**) und 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC, **7**) eingesetzt. Die Umsetzung beider Crosslinker mit Carbonsäuren führt zur Bildung eines elektrophilen, und damit reaktiveren, Carbonsäurederivats zur Möglichkeit der Ausbildung einer Amidbindung.

### Anbindung von *p*-Nitrobenzoesäure (NBA)

Als erstes, kleines, Molekül wurde *p*-Nitrobenzoesäure (**8**) an die auf der Oberfläche vorhandenen Aminophenyl(AP)-Gruppen angebunden. Die Wahl dieses Moleküls liegt in der einfachen Nachweisbarkeit begründet, welche aus den intensiven IR-Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der Nitrogruppe resultiert. Darüber hinaus ist diese Methode bereits auf AP-

modifizierten Goldoberflächen hinreichend untersucht worden<sup>78</sup>. Als Crosslinker wurde EEDQ (**6**) verwendet. Während der Umsetzung der Carbonsäure mit EEDQ entsteht ein gemischtes Kohlensäureanhydrid (**9**). Abbildung 2.10 zeigt die Bildung des gemischten Anhydrids.

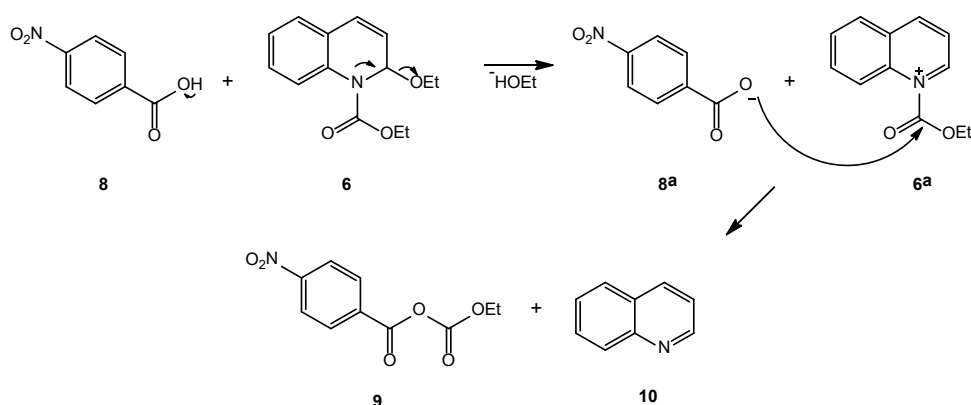


Abbildung 2.10: Reaktionsschema von NBA (**8**) mit EEDQ (**6**). Adaptiert aus Ref. <sup>79</sup>.

Das gemischte Kohlensäureanhydrid (**9**) wird langsam gebildet, jedoch unmittelbar nach Formierung in Anwesenheit eines Nukleophils (beispielsweise **8a**) mit diesem umgesetzt, weswegen etwaige Nebenreaktionen vernachlässigt werden können.<sup>77,79,80</sup>

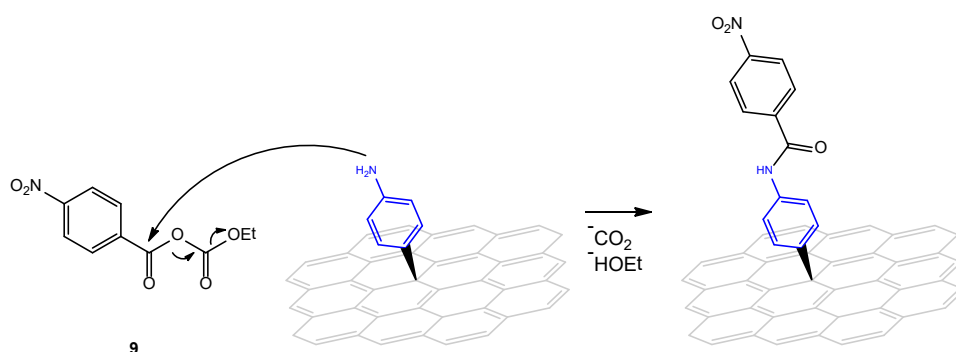


Abbildung 2.11: Schema der Anbindung von NBA an AP/Gr-Oberfläche via gemischtem Kohlensäureanhydrid (**9**). Basiert auf Ref. <sup>79</sup>.



## Anbindung von Trilite® Quantum Dots

Neben der Möglichkeit des Transfers von NBA-modifizierten AP-Graphen-Schichten wurde untersucht, ob auch deutlich größere „Verbindungen“ auf Graphen verankert und transferiert werden können. Die Wahl fiel hierbei auf  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$  Core-Shell-Nanokristalle, versehen mit einer carboxylhaltigen Polymermatrix. Nanokristalle (auch Quantum Dots) liegen mit einem mittleren Durchmesser von  $\sim 6$  nm in der Größenordnung von Proteinkomplexen – Hämoglobin besitzt einen Durchmesser von  $5.5$  nm<sup>81</sup>. Im Gegensatz zu vielen Proteinen sind Matrix-geschützte Quantum Dots deutlich stabiler gegenüber Lösungsmitteln und Temperaturschwankungen. Zudem zeigen sie eine extrem hohe Photolumineszenz, welche sowohl von der Zusammensetzung, als auch der Größe abhängt. Letzteres liegt im sogenannten „quantum confinement“ begründet. Erreicht die Partikelgröße die Größenordnung des Bohr-Exciton-Radius, kollabiert die Bandstruktur des Halbleitermaterials zunehmend und es werden diskrete Energieniveaus ausgebildet, ähnlich denen organischer Moleküle.<sup>82</sup> Mit abnehmender Partikelgröße blauverschiebt sich darüber hinaus die Bandlücke des Halbleiters und damit auch das Emissionsmaximum<sup>83</sup>. Die konstante Größe der in dieser Arbeit verwendeten Nanokristalle, bei unterschiedlichem Emissionsmaximum, resultiert aus der Verwendung sowohl der ZnS-shell, als auch der Polymermatrix.

Da die verwendeten Quantum Dots in Wasser gelöst vorlagen, wurde zur Aktivierung der in der stabilisierenden Polymermatrix enthaltenen Carboxylgruppen das Zero-Length-Crosslinker-System 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC, **7**)/ N-Hydroxysuccinimid (NHS, **11**) eingesetzt. Abbildung 2.12 zeigt den Mechanismus der Verknüpfung von Quantum Dot-Carbonsäure und Amin.

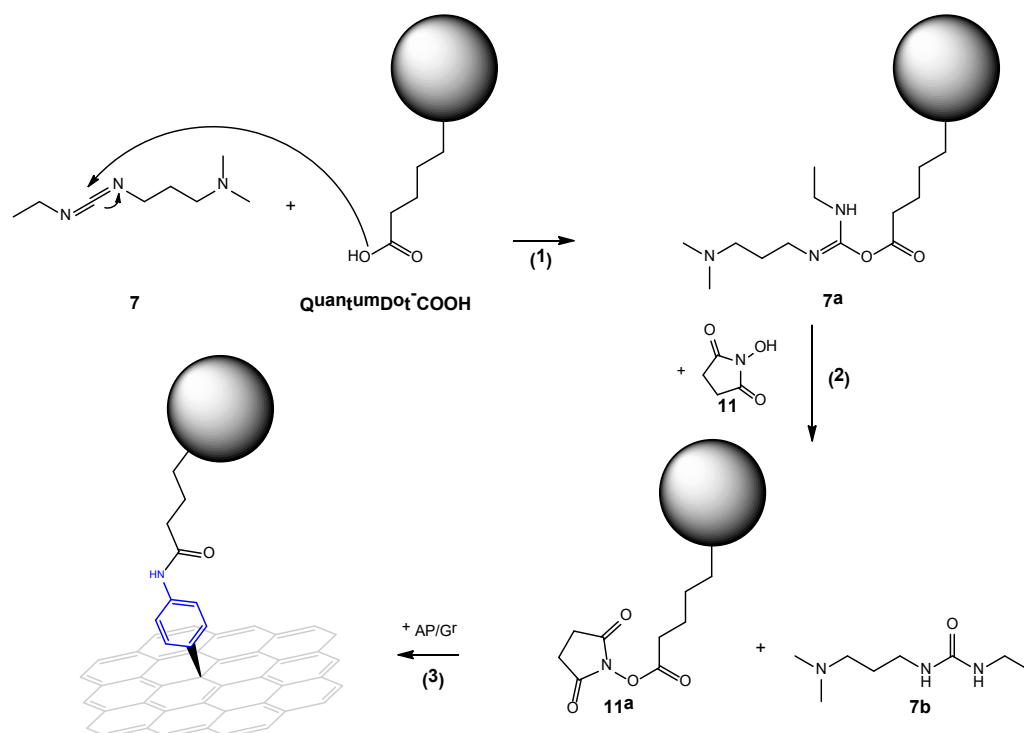


Abbildung 2.12: Schema der Anbindung von COOH-modifizierten Quantum Dots (Kugel) an AP/Gr-Oberflächen mittels EDC/NHS. Basiert auf Ref.<sup>79,80,84,85</sup>.

Durch den nukleophilen Angriff einer Carbonsäure (aus der Matrix des Quantum Dots) am EDC (**7**) wird der *O*-Acylisoharnstoff **7a** gebildet. Der Vorteil von EDC gegenüber anderen Carbodiimiden liegt in der hohen Wasserlöslichkeit<sup>84,86</sup>. Die Zugabe von NHS als Additiv reduziert das Auftreten von Nebenreaktionen, da die Bildung des NHS-Aktivesters **11a** (Abbildung 2.12, Schritt 2) schneller stattfindet als der Zerfall des instabilen *O*-Acylisoharnstoffs **7a**.<sup>80,87</sup> Durch nukleophilen Angriff des Amin-Stickstoffs am Carboxyl-Kohlenstoff wird die Peptidbindung hergestellt.

## 2.3 Spektroskopische Methoden

### 2.3.1 Ramanspektroskopie an Graphen

Benannt nach seinem Entdecker Chandrasekhara Venkata Raman<sup>88</sup>, bezeichnet der Raman-Effekt den Gewinn oder Verlust charakteristischer Energiebeträge bei unelastischer Streuung von Licht an Molekülen oder Kristallen. Diesem gegenüber steht die Rayleigh-Streuung, ein elastischer Streuvorgang, bei dem eingestrahktes und reflektiertes Licht keine Energiedifferenz aufweisen. Wenn ein Molekül mit einem eingestrahkten Photon wechselwirkt, wird es zunächst auf einen virtuellen Zustand angehoben. Dieser virtuelle Zustand befindet sich zwischen dem Grundzustand und dem ersten elektronischen Zustand und ist nicht gequantelt. Die bei der Raman-Streuung in Bezug auf die Anregungsenergie  $\nu_L$  auftretenden Energiedifferenzen

$$\Delta\nu = \nu_L - \nu_R \quad (2.2)$$

werden Stokes- ( $\Delta\nu < 0$ ) bzw. Anti-Stokes-Shift ( $\Delta\nu > 0$ ) genannt. Die in Gleichung (2.2) gezeigten Differenzen resultieren aus verschiedenen charakteristischen Schwingungs- und Rotations-Übergängen der untersuchten Substanz. Im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie, bei der Schwingungen aktiv sind, die zu einem veränderten Dipolmoment führen, weisen Raman-aktive Schwingungen eine Veränderung der Polarisierbarkeit des Moleküls auf.<sup>38,53</sup>

Während Raman selbst 1928 noch fokussiertes Sonnenlicht als Anregungsquelle verwendete, stehen heute glücklicherweise deutlich intensivere und brillantere Lichtquellen wie Laser zur Verfügung. Die Intensität der Rayleigh-Streuung ist allerdings um den Faktor  $10^3$ - $10^4$  stärker als die eventuell zu beobachtenden Stokes-Linien. Daher ist ein leistungsfähiges Monochromatorsystem erforderlich, um die Rayleigh-Streuung aus dem reflektierten Licht herauszufiltern und so das Raman-Spektrum zugänglich zu machen.

Raman-Spektroskopie an Graphen ist in mehrfacher Hinsicht außergewöhnlich. Das Raman-Spektrum von Graphen gibt Auskunft über die Bandlücke, Dotierung, Defekte oder andere Störungen im Kristall, Struktur der Kanten (*zigzag* oder *armchair*), sowie die Lagenzahl und Verspannungen<sup>34,37,89</sup>. Die wichtigsten in dieser Arbeit beschriebenen Merkmale eines Graphen-Raman-Spektrums sind die in Abbildung 2.13 abgebildeten D- (Raman-Shift ca.  $1360\text{ cm}^{-1}$ ), G- ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), D'- ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) und G'-Banden ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>7,38,90</sup> Um die Herkunft dieser Banden zu erläutern ist es notwendig, näher auf die in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Eigenschaften von Graphen einzugehen. In der Nähe der K- beziehungsweise K'-Punkte weist Graphen eine lineare Energiedispersion auf. Dies führt zu dem Phänomen, dass unabhängig von der gewählten Anregungswellenlänge stets ein Elektron-Loch-Paar zur Verfügung steht, im Gegensatz zur Raman-Streuung bei kleinen Molekülen, welche über virtuelle Energieniveaus abläuft.<sup>38</sup>

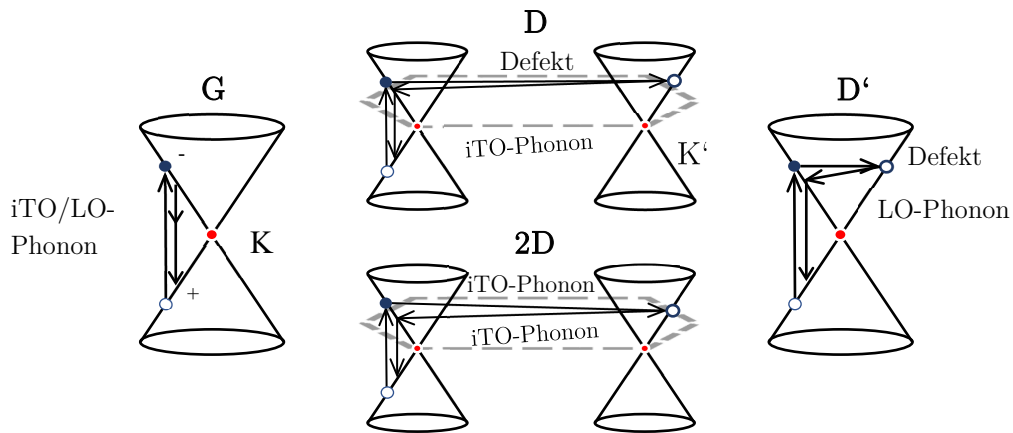


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der den charakteristischen Banden zugrundeliegenden Streuprozesse. Basiert auf Ref.<sup>37,41</sup>.

### 2.3.2 Infrarot-Ellipsometrie und optische Simulation

Die Verfahren der Schwingungsspektroskopie gehören zu den häufig verwendeten Methoden in der Aufklärung von Strukturen oder der Bestimmung funktioneller Gruppen. Um Informationen über die chemische Zusammensetzung von dünnen Schichten zu gewinnen, wird häufig infrarotspektroskopische Ellipsometrie (IRSE) eingesetzt. Ein großer Vorteil der IRSE ist, dass sie nicht destruktiv arbeitet, im Gegensatz zu beispielsweise der ebenfalls oberflächenempfindlichen Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).

Der infrarote Spektralbereich wird häufig wie folgt unterteilt: Nahinfrarot (NIR, ca.  $12.800\text{ cm}^{-1}$  -  $4.000\text{ cm}^{-1}$ ), mittleres Infrarot (MIR, ca.  $4.000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ) und Ferninfrarot ( $400$ - $100\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>91</sup>

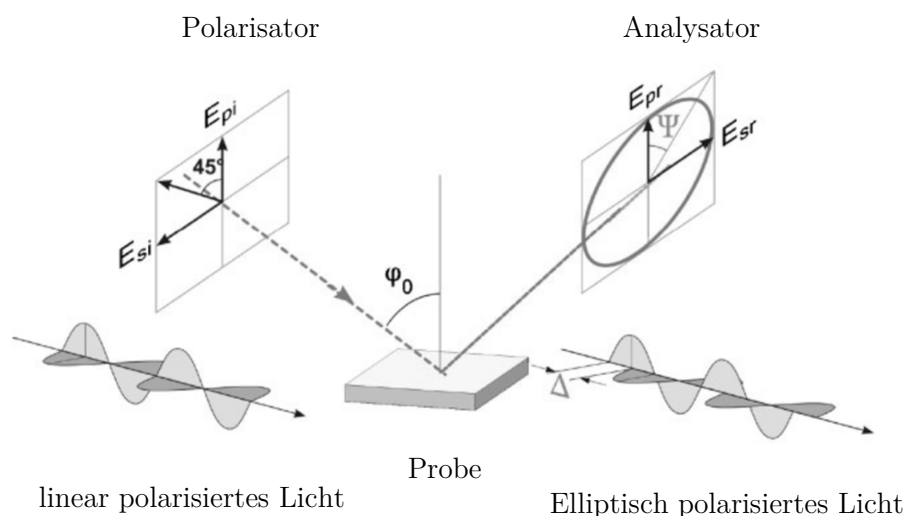


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der IRSE, basiert auf Ref.<sup>41,92</sup>.

Jede monochromatische elektromagnetische Welle kann prinzipiell als Vektorsumme zweier orthogonal zueinander verlaufenden Wellen mit dem Phasenunterschied  $\Delta$  dargestellt werden. Für die ellipsometrische IR-Spektroskopie wird linear polarisiertes Licht mit um  $n\pi$  (mit  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) verschobener Phase

in einem bestimmten Einfallswinkel ( $\varphi_0$ ) auf eine Probe geleitet und dort reflektiert. Bei der Reflexion wird das Licht elliptisch polarisiert (vgl. Abbildung 2.14).

Ursache dafür ist, dass der „s“-Teil ( $E_{si}$ ) der Welle (senkrecht zur Ebene gebildet durch Ein- und Ausfallstrahl) und der „p“-Teil ( $E_{pi}$ , parallel zu genannter Ebene) durch Wechselwirkung mit Oberflächenmolekülen unterschiedlich absorbiert und reflektiert werden. Dies bewirkt einen Unterschied in der Polarisierung der Gesamtwelle<sup>92</sup>. Zur Auswertung der IRSE werden  $\Delta$  und  $\tan \Psi$ , Ellipsometrie-Parameter genannte Größen, herangezogen<sup>93</sup>.

$$\Delta = \delta_r - \delta_s \quad (2.3)$$

Die Differenz der absoluten Phasen  $\delta_r$  und  $\delta_s$ ,  $\Delta$ , kann mit den üblichen Ellipsometrieaufbauten nicht direkt bestimmt werden, weshalb das Verhältnis der komplexen Fresnel-Koeffizienten  $r_r$  und  $r_s$  bestimmt wird (Gleichung 2.4)

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = e^{i\Delta} \tan \Psi \quad (2.4)$$

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (2.5)$$

Zur Erstellung eines Infrarotabsorptions-Spektrums kann  $\tan \Psi$  in Abhängigkeit von der Wellenzahl aufgetragen werden<sup>92,94,95</sup>.

Sind die Schichtdicke sowie die dielektrische Funktion des Materials bekannt, so kann  $\tan \Psi$  in Abhängigkeit von der Wellenzahl berechnet werden, das Spektrum wird simuliert. Andersherum kann damit auch eine Anpassung dieser Simulationen an gemessene Spektren erfolgen, beispielsweise zur Bestimmung der Schichtdicke<sup>93</sup>.

Eine Schicht, beispielsweise die der *p*-(N-Maleimido)phenyl-Reste, wird in ihrer Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern über ihre dielektrische Funktion definiert. Die dielektrische Funktion  $\varepsilon$  ist mit dem komplexen Brechungsindex  $N$ , sowie dessen Real- und Imaginärteil verknüpft<sup>96</sup>:

$$\varepsilon = N^2 = (n - ik)^2 = n^2 - k^2 - 2ink \quad (2.6)$$

$n$  ist hierbei der reale Brechungsindex,  $k$  der Absorptionsindex. Beide sind wie die dielektrische Funktion frequenzabhängig und werden auch als optische Konstanten eines Materials bezeichnet.<sup>97</sup>  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  setzt sich aus mehreren Elementen zusammen.  $\varepsilon_\infty$ , der dielektrischen Hochfrequenzkonstante, welche alle Beiträge oberhalb einer gewählten Frequenz  $\tilde{\nu}_\infty$  beinhaltet, beispielsweise der Beiträge oberhalb des infraroten Spektrums. Darüber hinaus beinhaltet die dielektrische Funktion die dielektrischen Funktionen aller Oszillatoren, im infraroten Bereich die der Molekülschwingungen<sup>93,96</sup>:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \sum_j \varepsilon_{vib}^{(j)}(\tilde{\nu}) \quad (2.7)$$

### 2.3.3 Infrarot-Rasterkraftmikroskopie (AFM-IR)

Infrarot-Rasterkraftmikroskopie (AFM-IR) misst die lokale, wellenlängenabhängige Photoexpansion der Probe, welche von der Wechselwirkung mit infrarotem Laserlicht herrührt. Als Anregungsquelle wird hierzu ein gepulster, durchstimmbarer Quantenkaskadenlaser (QCL) verwendet, dessen Pulse auf die Kontaktresonanzfrequenz des Messfühlers (cantilever) abgestimmt sind<sup>98</sup>. Dies ermöglicht eine mechanische Resonanzverstärkung der IR-Amplitude der Cantilever-Auslenkung, welche in Verbindung mit einer goldbeschichteten Messspitze (tip) und einem Goldsubstrat die Detektion einer monomolekularen Probenschicht mit einer lateralen Auflösung von bis zu 30 nm ermöglicht<sup>99</sup>.

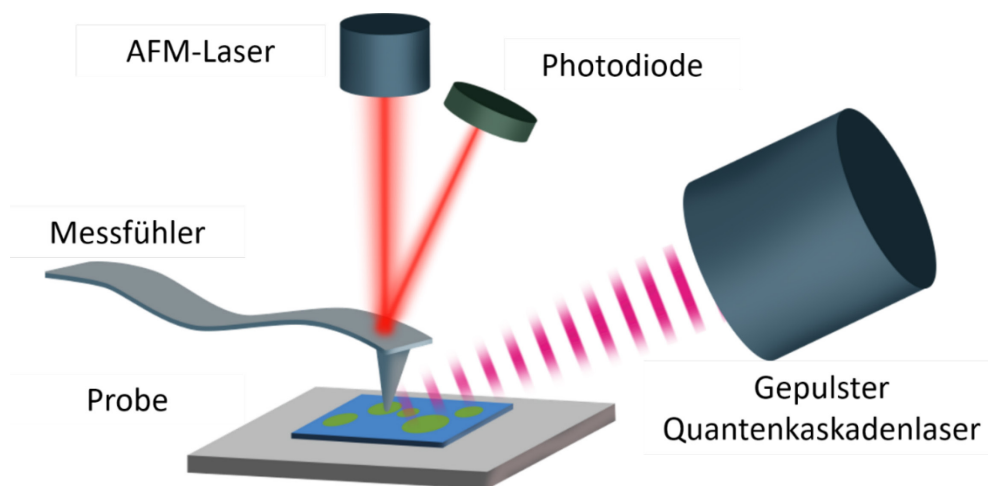


Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau eines AFM-IR in Top-Side-Beleuchtungs-Konfiguration. Adaptiert aus Ref.<sup>100</sup>.



## 2.4 Biosensoren

### 2.4.1 Grundlagen

Ein chemischer Sensor, oder Chemosensor, ist ein eigenständiges Bauteil, welches in der Lage ist, analytische Informationen über eine Probe in Echtzeit zu liefern<sup>101</sup>. Als erster Sensor dieser Art wird die Einstabmesskette zur Bestimmung des pH-Werts einer Lösung angesehen. Das Funktionsprinzip basiert auf der Messung der Aktivität von Wasserstoff-Ionen in Lösung. Dem Chemosensor gegenüber steht der physikalische Sensor, also ein Sensor, der eine rein physikalische Größe wie Beschleunigung, Druck, Temperatur oder viele weitere bestimmt. Ein Biosensor ist der Spezialfall eines Chemosensors, bei dem die Erkennung des Analyten auf biochemischem oder biologischem Wege erfolgt.<sup>101</sup>

Ein Biosensor hat – genau wie der allgemeine Chemosensor – per Definition zwei Funktionen zu erfüllen: Erkennung (recognition) des Analyten und Übermittlung/Umwandlung (transduction) dieser chemischen Information, beispielsweise in eine physikalische Messgröße. Beide Funktionen müssen per Definition im selben Bauteil integriert sein. Daraus ergibt sich die Unterteilung in zwei Schichten, die Erkennungsschicht (recognition layer), welche in Kontakt mit dem Analyten kommt, sowie die Umwandlungsschicht (transducing layer).

Die Art der detektierten chemischen Information kann vielfältig sein. Denkbar sind qualitative Aussagen beispielsweise das (Nicht-)Vorhandensein bestimmter Analyte oder auch quantitative Aussagen wie Konzentrationsmessungen. Über niedermolekulare Spezies hinaus können auch Mikroorganismen und Viren als Analyte fungieren, die Erkennung läuft dann beispielsweise über spezifische Nukleinsäuresequenzen oder Membrankomponenten wie Glykoproteine ab<sup>101</sup>. Der Begriff des Biosensors wird seit den 1970ern benutzt, die Definition wurde 1992 durch die International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) folgendermaßen vorgenommen:

*“A device that uses specific biochemical reactions mediated by isolated enzymes, immunosystems, tissues, organelles or whole cells to detect chemical compounds usually by electrical, thermal or optical signals” – IUPAC<sup>102</sup> (1992)*

Biosensoren allgemein können nach der Art des Erkennungsprozesses, der Selektivität oder auch nach eher praktischen Eigenschaften wie Wiederverwendbarkeit oder Auslesetechnik weitergehend in Gruppen unterteilt werden. Wichtig ist allerdings die Abgrenzung zu „biologischen Erkennungssystemen“, bei denen zusätzliche Schritte, beispielsweise Reaktanden hinzugefügt werden müssen.<sup>103</sup> Die Hauptwechselwirkungen, nach denen (bio)chemische Sensoren unterteilt werden können, sind ionische Wechselwirkungen, Affinitätswechselwirkungen, Nukleinsäurewechselwirkungen, enzymatische Reaktionen und Zellassays. Als wichtige direkte Übermittlungsmethoden müssen genannt werden: mechanische (Quarzmikrowaage, Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie), resistive oder kapazitive, elektrochemische und optische Übermittlungen.<sup>101</sup> 2001 wurde ebenfalls von der IUPAC der Begriff des elektrochemischen Biosensors näher präzisiert:

*“An electrochemical biosensor is a self-contained integrated device, which is capable of providing specific quantitative or semi-quantitative analytical information using a biological recognition element (biochemical receptor) which is retained in direct spatial contact with an electrochemical transduction element.” – Thévenot et al.<sup>103</sup> (2001)*

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Biosensor für die Erkennung einer spezifischen ssDNA-Sequenz entwickelt. Als Erkennungsschicht dienen ssPNA-Stränge mit der DNA komplementärer Sequenz, welche über ein terminales Cystein an *p*-(N-Maleimido)phenyl(MP)-Reste gekoppelt werden. Als Übermittlungsschicht dient das Graphen, an welches die MP-Reste gebunden sind. Das Messprinzip des Sensors basiert auf einer Änderung des Widerstandes der Graphenschicht. Der hier vorgeschlagene Sensor ist dementsprechend ein *resistiver* Biosensor, kein *elektrochemischer* Biosensor, da keine elektrochemische Reaktion zur Detektion verwendet wird, wie beispielsweise die Reduktion von gelöstem Sauerstoff in der Clark-Elektrode<sup>104</sup>.

#### 2.4.2 Peptidnukleinsäure (PNA) als Erkennungselement

Die natürlich vorkommenden Nukleinsäuren Desoxyribonukleinsäure (DNA) und Ribonukleinsäure (RNA) sind zusammengesetzt aus einem Zucker-Phosphat-Rückgrat sowie den Nukleobasen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin (DNA) beziehungsweise Uracil (RNA). Peptidnukleinsäure (PNA) ist hingegen ein synthetisches DNA-Analogon, welches aus einer ungeladenen Polypeptidkette des Monomers N-(2-aminoethyl)glycin und den über Methylcarbonyl-Linker daran angebrachten Nukleobasen besteht. Abbildung 2.16 zeigt Ausschnitte aus einem DNA-Molekül (a) und einem PNA-Molekül (b). Trotz der genannten strukturellen Unterschiede ist PNA in der Lage, mit einem komplementären DNA-Strang nach Watson-Crick zu hybridisieren<sup>105</sup>. Da PNA unter physiologischen Bedingungen im Gegensatz zu den DNA-Phosphatresten elektrisch ungeladen ist, besitzen PNA/PNA-Duplexe eine höhere Schmelztemperatur als ihre DNA/DNA-Analoga, welche darüber hinaus noch größtenteils unabhängig von der Salzkonzentration der Lösung ist<sup>106</sup>.

Daraus ergibt sich gegenüber der Verwendung von DNA ein bedeutender Vorteil für PNA als Erkennungselement in Biosensoren: Als Sondenmoleküle eingesetzte kurze ssPNA-Stränge bilden mit der Analyt-DNA oder -RNA bereits bei niedrigeren Temperaturen stabilere Duplexe im Vergleich zum Duplex von Sonden-DNA mit Analyt-DNA<sup>107</sup>.

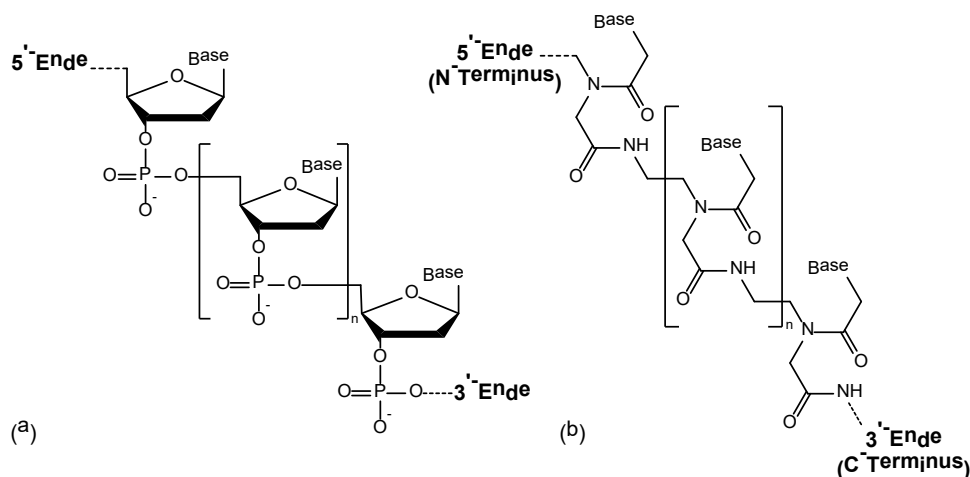


Abbildung 2.16: Ausschnitte aus den Strukturen von (a) DNA und (b) PNA.

In der Literatur zeigen sich die Vorteile dieser Stabilität in den erreichten Nachweisgrenzen mit graphenbasierten Feld-Effekt-Transistoren (GFETs). Sensoren vergleichbaren Aufbaus – solution-gated, mit CVD gewachsenem Graphen und Van-der-Waals-Anbindung der Sondenmoleküle – zeigen Nachweisgrenzen von 10 pM cDNA<sup>108</sup> bei der Verwendung von DNA als Sondenmolekül, beziehungsweise von 10 fM cDNA im Falle von PNA als Sondenmolekül<sup>109</sup>.

Zu den weiteren Vorteilen des künstlichen Oligomers PNA gehört eine deutlich erhöhte Stabilität gegenüber nass-chemischer oder enzymatischer Zersetzung<sup>107</sup>. Die im PNA-Molekül enthaltenen funktionellen Gruppen und Strukturmerkmale erleichtern eine verlässliche spektroskopische Detektion dieses Moleküls auf der Sensoroberfläche.

### 3. Experimentalteil

*In diesem Kapitel werden die durchgeführten Experimente beschrieben. Nach der Beschreibung der Darstellung von großflächigem Graphen wird auf die weitergehenden Reaktionen am Graphen eingegangen. Die Funktionalisierung beschreibt hierbei das Aufbringen einer funktionellen Gruppe, während die Modifikation die Verwendung der selbigen als Ausgangspunkt für weitere Reaktionen beschreibt. Der Transfer der funktionalisierten und modifizierten Schichtsysteme wird erläutert. Das Kapitel schließt mit der Integration und Anwendung der Schichtsysteme für Mikrofluidik- und Biosensoraufbauten. Sofern nicht anderweitig angegeben, wurden alle Reaktionen bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck durchgeführt.*

### 3.1 Darstellung von großflächigem Graphen

Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Darstellung von großflächigem Graphen basiert auf der Arbeit von Li et al.<sup>26</sup>. In einer chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) wird Graphen auf einer 25  $\mu\text{m}$  dünnen Kupferfolie gewachsen. Die Kupferfolie ( $>99.99\%$ , Alfa Aesar) wurde mit Schleifpaste (Korngröße ca. 0.25  $\mu\text{m}$ ) poliert und jeweils 10 min im Ultraschallbad in Aceton ( $>99.5\%$ , Roth), Isopropanol (VLSI, Technic Inc.) und Eisessig ( $\geq 99.5\%$ , Chemsolute) gereinigt. Nach Abspülen mit deionisiertem Wasser (18 M $\Omega$ ) wurde die Kupferfolie im Stickstoffstrom getrocknet. Anschließend wurde sie zunächst für 30 min in einem Quarzrohrföfen bei 1050  $^{\circ}\text{C}$  und 1 mbar im  $\text{H}_2$ -Strom (2 sccm) behandelt, danach weitere 30 min bei 1050  $^{\circ}\text{C}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar und 0.05 sccm  $\text{H}_2$ , beides um Oxide und andere Verunreinigungen zu entfernen. Das eigentliche Wachstum der Graphenschicht fand in der dritten und letzten Phase statt. Bei 1050  $^{\circ}\text{C}$ , 1 mbar und 0.7 sccm  $\text{H}_2$ , wurden für 15 min 15 sccm  $\text{CH}_4$  als Precursor über die Kupferfolie geleitet.<sup>7,26,34</sup> Durch Umspülen des Quarzrohrs mit Stickstoff wurden der Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Graphen auf Kupfer verblieb bis zur Verwendung im Vakuum.

## 3.2 Elektrochemische Funktionalisierung von Graphen auf Kupfer

Die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Diazoniumsalze *p*-(N-Maleimido)phenyldiazoniumtetrafluoroborat (MPDT, **1**) und *p*-Aminophenyldiazoniumtetrafluoroborat (APDT, **2**) wurde in der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Silvia Janietz am Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) durchgeführt und basiert auf den Veröffentlichungen von Harper et al.<sup>110</sup> (MPDT) und Becker et al.<sup>111</sup> (APDT).

Die Abscheidungen wurden aus 3 mM Lösungen der jeweiligen Diazoniumsalze in Acetonitril (seccosolv®, Sigma Aldrich) durchgeführt, mit 0.1 M Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, electrochem. grade, Fluka) als Leitsalz. Als Arbeitselektrode wurde Graphen auf Kupferfolie verwendet (Gr/Cu, WE). Ein Golddraht wurde als Gegenelektrode (CE) verwendet. Alle Potenzialwerte beziehen sich auf die Silber-Silberchlorid-Standardelektrode, mit einem Elektrodenpotenzial von  $E^0 = + 0.197 \text{ V}^{55}$ .

In einer typischen Abscheidung wurden kreisförmige Arbeitselektrodenflächen zwischen ca. 20 mm<sup>2</sup> ( $d = 5 \text{ mm}$ ) und ca. 3.5 cm<sup>2</sup> ( $d = 22 \text{ mm}$ ) funktionalisiert. Während der Cyclovoltammetrie wurde die Spannung vom Leerlaufpotenzial in negative Richtung bis -0.8 V, anschließend zurück bis 0 V variiert. Es wurden fünf Zyklen mit einer Spannungsvortriebsgeschwindigkeit von  $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$  durchgeführt. Noch in der elektrochemischen Zelle wurde die Oberfläche dreimal mit Acetonitril gespült, anschließend mit Aceton und deionisiertem Wasser. Die Oberfläche wurde im Stickstoffstrom getrocknet.

### 3.3 Modifikation des Graphens über die aufgebrachte Funktionalisierung

#### 3.3.1 Anbindung von Thiolen an Maleimido-Funktionen via MICHAEL-Addition

##### ***p*-Nitrobenzylmercaptan (NBM)**

Eine Lösung von *p*-Nitrobenzylmercaptan (**3b**, 20 mg, 0.118 mmol) in 10 mL Acetonitril (seccosolv®, Sigma Aldrich) wurde für 24 h auf einer MP-funktionalisierten Graphen-Oberfläche belassen. Danach wurde die Oberfläche abwechselnd jeweils dreimal mit deionisiertem Wasser und 2-Propanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

##### **Peptidnukleinsäure (PNA) mit terminalem Cystein**

PNA der Sequenz N'-GAT ATA TAC GAT A-Cys **3c** wurde sowohl von Christiane Schöninger (HU Berlin), als auch von biomers.net bezogen. Jeweils 10 nmol der PNA wurden in 0.5 mL phosphatgepufferter Salzlösung (PBS, 0.1 M, pH=7.4) gelöst und mit 14 µL Tris(carboxyethyl)phosphinhydrochlorid-Lösung (7 µmol, mit NH<sub>4</sub>OH auf pH=7 eingestellt, Sigma Aldrich) versetzt, um möglicherweise gebildete Disulfide zu reduzieren. Nach 1 h bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf eine MP-Oberfläche gegeben und 48 h dort belassen. Anschließend wurde die Oberfläche abwechselnd jeweils dreimal mit deionisiertem Wasser und 2-Propanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und bis zum Transfer unter Stickstoffatmosphäre gelagert.



### 3.3.2 Anbindung von Carbonsäuren an Amino-Funktionen via Zero-Length-Crosslinker

Um die Funktionalität der abgeschiedenen Aminophenylreste (AP) zu überprüfen, wurden mittels Zero-Length-Crosslinker-Systemen Carbonsäuren enthaltende Verbindungen angebunden.

#### *p*-Nitrobenzoesäure (NBA)

Einer Lösung von *p*-Nitrobenzoesäure (**8**, 12.5 mg, 0.075 mmol) in 10 mL Acetonitril (seccosolv®, Sigma Aldrich) wurde EEDQ (**6**, 6.2 mg, 0.025 mmol) hinzugefügt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde anschließend auf das AP-modifizierte Graphen gegeben. Nach 72 h wurde die Oberfläche jeweils dreimal mit deionisiertem Wasser und 2-Propanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

#### Trilite® Quantum Dots

Core-Shell-Nanopartikel ( $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{ZnS}$ ) unterschiedlicher Zusammensetzung mit den Emissionsmaxima von 540 nm und 630 nm wurden in Suspension (0.1 mg/mL) von Sigma Aldrich erworben. EDC (**7**, 12.5 mg) und NHS (**11**, 6.2 mg) wurden in 9 mL deionisiertem Wasser gelöst. 0.1 mL der Nanopartikel-Suspension wurden zu 0.9 mL der EDC/NHS-Lösung gegeben, womit eine Konzentration von  $15 \text{ mmolL}^{-1}$  EDC und  $6 \text{ mmolL}^{-1}$  NHS erreicht wurde. Das Gemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf die AP modifizierte Oberfläche gegeben. Nach 48 h wird die Oberfläche mindestens 15 min mit deionisiertem Wasser gespült, um Rückstände und teilweise agglomerierte Nanopartikel zu entfernen und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

### 3.4 Transfer von Graphen und funktionalisiertem Graphen auf beliebige Substrate

In Abbildung 3.1 ist der Ablauf des Transfers schematisch dargestellt. Auf die jeweilige Graphenschicht auf Kupfer wird per Spincoating ein Lack auf Nitrocellulosebasis aufgebracht, im weiteren Verlauf Support genannt.

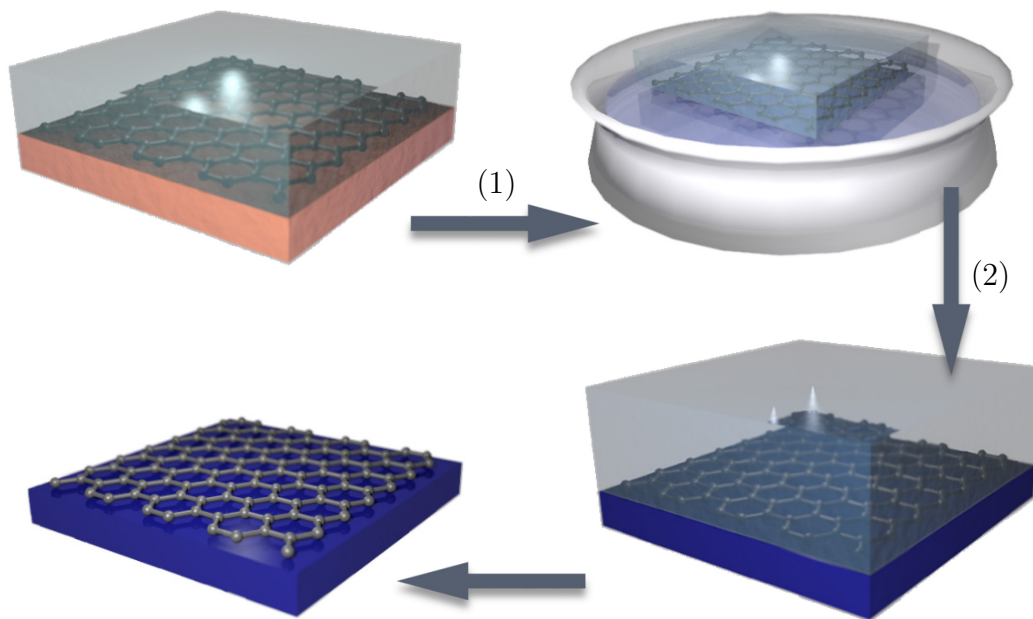


Abbildung 3.1: Schema des nitrocellulosebasierten Graphentransfers.

Das resultierende Support/Graphen/Kupfer-Schichtsystem wird zum Ätzen auf eine auf 50 °C erwärmte, 1 M Ammoniumperoxodisulfat-Lösung gegeben (Abbildung 3.1: Schritt 1). Durch leichtes Bewegen werden u. U. entstehende Gasblasen entfernt. Nach ca. 20 min ist das Kupfer komplett entfernt und die Lösung unter dem Support/Graphen-Komplex wird gegen deionisiertes Wasser ausgetauscht. Dieser Schritt wird mehrfach wiederholt, wodurch die Graphenoberfläche gespült und noch adsorbierte Ionen größtenteils entfernt werden. Mit dem gewünschten Substrat (dunkelblau) wird nun der Support/Graphen-Komplex aufgenommen (Schritt 2). Da sich zwischen Graphen und Probe noch Wasserreste befinden, wird sie über Nacht bei Raumtemperatur

getrocknet, bevor zuletzt (Schritt 3) der Support mittels Essigsäureethylester abgelöst wird.

Diese Vorgehensweise ermöglicht die Herstellung von hochqualitativem, defekt- und verspannungsarmen, großflächigem Monolagen-Graphen<sup>26,34,112</sup>. Dieselbe Transfermethode wird ebenso zur Übertragung funktionalisierter und modifizierter Graphenschichten eingesetzt. In dieser Arbeit wurden folgende Substrate genutzt: Glas, SiO<sub>2</sub>, PTFE-Band, ein 10 nm dicker Goldfilm auf Silizium (Au/Si), sowie Gold-Inselfilme (Au<sup>\*</sup>/Si) auf Silizium (Abbildung 3.2) für Mikrofluidik-Experimente und AFM-IR-Messungen.

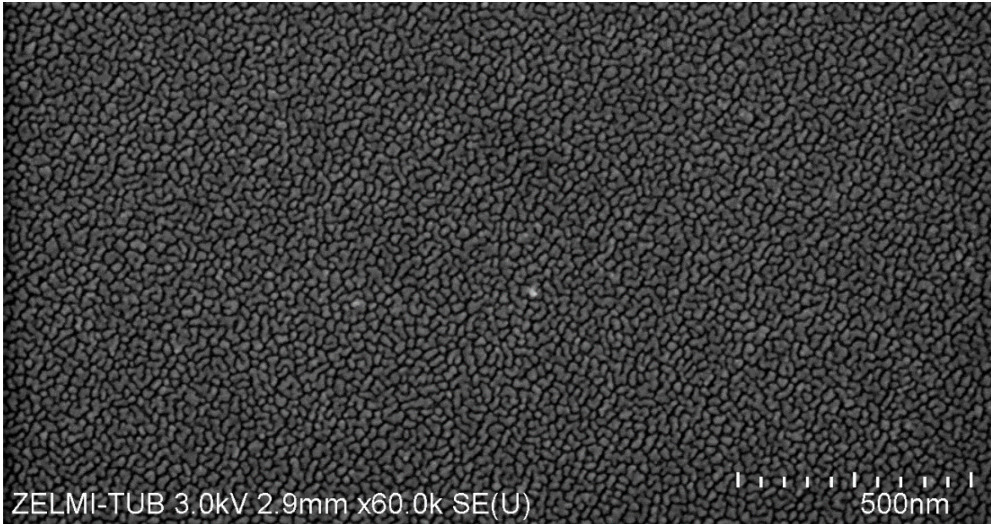


Abbildung 3.2: Beispielhafte Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Gold-Inselfilms.

Die Benennung der in der vorliegenden Arbeit hergestellten Schichtsysteme basiert auf dem folgenden Schema:

M/F/Gr/S

| Modifikation      | Funktionalisierung | Graphen | Substrat  |
|-------------------|--------------------|---------|---|
| NBM, PNA, NBA, QD | MP, AP             | Gr      | Au <sup>*</sup> /Si, Au/Si, SiO <sub>2</sub> /Si, PTFE, Glass, Cu |

Tabelle 1: Schema der Benennung von Schichtsystemen in dieser Arbeit.

## 3.5 Spektroskopische Methoden

### 3.5.1 Raman-Spektroskopie

Raman-Untersuchungen wurden in Rückstreu-Konfiguration durchgeführt. Als Anregungswellenlänge wurde die 488 nm-Linie eines  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Lasers (COHERENT) verwendet. Das Spektrometersystem besteht aus Triple-Monochromator-System (TriVista, Princeton Instruments), Mikroskop (BX51, Olympus) mit Objektiv mit 100-facher Vergrößerung und xyz-Tisch. Dieses Setup ermöglicht eine spektrale Auflösung von bis zu  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ . Für Bildaufnahmen wurde eine am Mikroskop verbaute Schwarz-Weiß-Kamera (CoolSNAPcf, Photometrics) verwendet. Die so erhaltenen Daten wurden mit dem Programm fityk untergrundkorrigiert, sowie um einen Fit ergänzt.

### 3.5.2 Infrarot-Ellipsometrie und optische Simulation

IRSE-Messungen wurden im mittleren Infrarotbereich ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ), an einem Bruker Vertex 70 Spektrometer durchgeführt. Der Einfallswinkel des Lichtes beträgt  $65^\circ$  zum Lot der Oberfläche. Die Spektren wurden von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT) mit einer spektralen Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

Zur Bestimmung der Dicke der Funktionalisierung auf der Graphenoberfläche wurden optische Modellierungen der ellipsometrischen Daten durchgeführt. Aufgrund der herausragenden Intensität wurde der spektrale Bereich um die Carbonyl-Bande bei  $1726 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Um einen Vergleich der Funktionalisierungsdicke vor und nach dem Transfer zu ermöglichen, wurden folgende optische Schichtmodelle verwendet: a) MP-funktionalisiertes Graphen auf Kupfer, Luft/MP/Gr/Cu und b) die transferierte Schicht auf einem Gold-Silizium-Substrat, Luft/MP/Gr/Au/Si. Optische Referenzdaten der MP-Schicht wurden aus Ref.<sup>62</sup> entnommen. Bei beiden verwendeten Schichtmodellen überlagern die Signale der Metalle die des einlagigen Graphens vollständig. Die Gr/Cu und Gr/Au

Doppelschichten werden dabei durch effektive optische Konstanten beschrieben. Die Konstanten der Graphen/Metall-Schichten wurden im Rahmen eines Drude-Modells bestimmt und weichen weniger als 9% von Literaturwerten<sup>113</sup> der reinen Metalle ab. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Gr/Au-Schicht mit einer Dicke von ca. 10.8 nm teilweise transparent für IR-Strahlung ist. Der komplexe Brechungsindex von Silizium beträgt  $N = 3.42 + i0.005$ . Nach Ermittlung aller benötigten optischen Daten wurde die Dicke der MP-Schicht durch einen Best-Fit der optischen Schichtrechnung an die Schwingungsbande der Carbonylgruppe bestimmt.

### 3.5.3 Photolumineszenz-Spektroskopie

Photolumineszenz-Spektren der Oberflächen wurden in Rückstreuung-Konfiguration aufgenommen. Als Anregungsquelle diente ein gepulster Farbstofflaser, der mittels eines N<sub>2</sub>-Lasers gepumpt wurde. Die Pulslänge betrug 0.5 ns. Die Anregungsenergie betrug ca. 25 µJ pro Puls, bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm. Das von der Probe emittierte Licht wurde durch einen Prismenmonochromator (SPM-2, Carl Zeiss Jena) analysiert und mittels Si-Photodiodendetektor registriert. Das Signal wurde über 200 µs integriert. Die gezeigten Spektren stellen den Mittelwert von 512 Einzelspektren dar.

### 3.5.4 AFM-IR

Die AFM-IR-Messungen wurden an einem kommerziell erhältlichen AFM-IR (nanoIR2, Anasys Instruments Corp.), auf einer schwingungsentkoppelten Plattform durchgeführt. Als Anregungsquelle wurde ein gepulster mid-IR Quantenkaskadenlaser (MIRcat, Daylight Solutions Inc.) in Top-Down-Konfiguration genutzt. Das Laserlicht wurde unter der AFM-Tip auf eine Fläche von  $50 \times 17 \mu\text{m}^2$  fokussiert, bei einem Einstrahlwinkel von  $70^\circ (\pm 1.5^\circ)$  relativ zur Oberflächennormalen. Die Leistung des Lasers auf der Oberfläche betrug zu keinem Zeitpunkt mehr als 2.5 mW. Als AFM-Tip wurden goldbeschichtete Silizium-Tips mit einem nominellen Durchmesser der Spitze von ca. 60 nm genutzt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von unter 2% durchgeführt und im Anschluss auf die Leistung des Lasers normalisiert.

Die AFM-Profilmessungen und IR-Maps wurden mit einer Abtastezeit von 0.03 Hz pro Zeile und einer Auflösung von  $1000 \times 300$  Bildpunkten aufgenommen. Durch eine bikubische Interpolation wurde eine Auflösung von  $1000 \times 1000$  Bildpunkten erreicht. Die AFM-IR-Kontrollspektren wurden auf repräsentativ ausgewählten Punkten der MP/Gr- und PNA/MP/Gr-Oberflächen aufgenommen. Jedes Spektrum stellt dabei den Mittelwert von jeweils mindestens 20 Einzelspektren dar, mit einer Gesamtmessdauer von mindestens 250 s (für die Messung der Region von  $1550 \text{ cm}^{-1}$ - $1800 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 3.6 Anwendung der transferierten Schichten

### 3.6.1 Funktionalisierung von SEIRA-Substraten in Mikrofluidik-Systemen

Um die Funktionalität der funktionalisierten Schichten nach dem Transfer und damit ihr Potenzial zu demonstrieren, wurden MP/Gr-Schichten auf Substrate für oberflächenverstärkte Infrarotabsorption (*Surface Enhanced Infrared Absorption*, SEIRA) transferiert und in einen Mikrofluidikaufbau integriert. Die verwendeten Mikrofluidik-Systeme basieren auf einer speziell entwickelten Flusszelle für die Kombination eines Mikrofluidik-Chips aus Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einem IR-transparenten Substrat. Die Herstellung der Mikrofluidik-Chips basiert auf einem Master-Replica-Prinzip in einem Weichform-Verfahren. Die verwendeten Mikrofluidik-Chips besitzen vier gerade Kanäle mit den Dimensionen  $37\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m} \times 42000\text{ }\mu\text{m}$  (Tiefe  $\times$  Breite  $\times$  Länge). Das Gesamtvolumen eines Kanals beträgt somit ca. 150 nL. Aufgrund der Dimensionen der Kanäle ist davon auszugehen, dass in dem Kanal ein laminarer Fluss mit einem Geschwindigkeitsprofil nach Hagen-Poiseuille herrscht. Die Probeninjektion erfolgt mit Hilfe von Spritzenpumpen (ALLADIN 1000) und ist durch rückseitige Anschlüsse realisiert. Die Injektion der 10 mM *p*-Nitrobenzylmercaptan-Lösungen wurde mit einer Flussgeschwindigkeit von 0.2 m/h vorgenommen.

Die *in-situ*-IR-Messungen wurden an einem Hyperion 3000 IR-Mikroskop mit Cassegrain-Objektiv (15x, NA=0.4) und einem mit Flüssigstickstoff gekühlten MCT-Detektor durchgeführt. Als Referenz wurde eine Messung auf einem Gold-Substrat ( $d_{\text{Au}} = 200\text{ nm}$ ) mit 1024 Scans und einer Auflösung von  $1\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Die Messungen wurden direkt hintereinander durchgeführt, wobei jede Einzelmessung 512 Scans (Auflösung ebenfalls  $1\text{ cm}^{-1}$ ) entspricht.

### 3.6.2 Konstruktion eines DNA-Sensors

MP-funktionalisiertes und PNA-modifiziertes Graphen wurde auf vorbereitete Feldeffekttransistor(FET)-Substrate übertragen. Es wurden nur Sensorelemente mit Kanalbreiten von 80  $\mu\text{m}$  bei einer Länge von 1 mm verwendet.

Als Vergleichslösung wurde 0.1 M PBS verwendet. Als Analyte wurden DNA der Sequenzen 5'-TAT CGT ATA TAT C-3' (komplementäre Sequenz zur Sonden-PNA) und 5'-TAT C<sup>A</sup>T ATA TAT C-3' als 1bp-mismatch (nicht-komplementäre Base in rot) gewählt. Die jeweiligen DNA-Proben wurden von biomers.net bezogen und als Lösungen von 200 pmol  $\mu\text{L}^{-1}$  verwendet. Für die Messung jedes Sensorelements wurde das Graphen von den Kontaktflächen mechanisch entfernt und diese per Nadel kontaktiert. Vor und nach Aufbringen von jeweils 0.5  $\mu\text{L}$  der verschiedenen Lösungen wurde die angelegte Spannung von -1 V bis +1 V in Schritten von 0.1 V, jeweils für 300 ms, variiert. Der Widerstand des Sensorelements wurde als reziproke Steigung der erhaltenen Strom-Spannungs-Gerade bestimmt.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

*In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Funktionalisierung, Modifikation und des Transfers von großflächigem CVD-Graphen dargestellt. Zu beiden gewählten funktionellen Gruppen (Maleimid und Amin) wird die Funktionalisierung via Cyclovoltammetrie gezeigt. In besonderer Weise wurde der Transfer untersucht, in Bezug auf die Dicke der Funktionalisierung vor und nach dem Transfer. Die Reaktivität von MP/Gr-Schichten wurde ebenfalls sowohl vor dem Transfer untersucht, als auch danach. Letzteres geschah integriert in einen Mikrofluidikaufbau, im direkten Vergleich zu einer Gold-Oberfläche. An AP/Gr-Schichten wurden sowohl kleine Moleküle (Nitrobenzoesäure), als auch mehrere nm große Objekte angebunden und transferiert. Den Abschluss bildet die Untersuchung der mittels Kontaktierung einer PNA/MP/Graphen-Schicht hergestellten DNA-Sensoren.*

## 4.1 Funktionalisierung von Graphen mit *p*-(N-Maleimido)-phenylresten

### 4.1.1 Verlustfreier Transfer funktionalisierter Graphenschichten

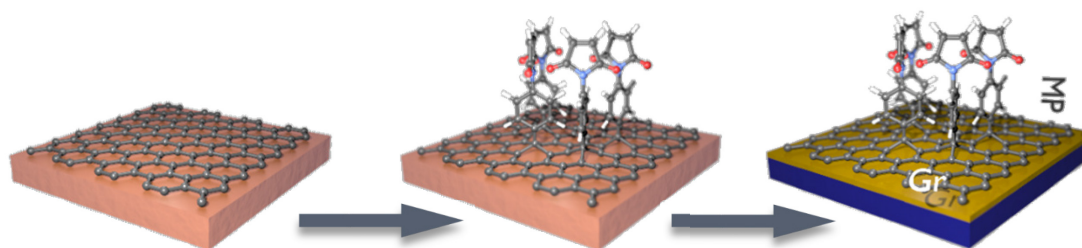


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Funktionalisierung von Graphen auf Kupfer und des nachfolgenden Transfers auf das Au/Si-Substrat.

Das CVD-gewachsene Graphen wurde auf Kupfer elektrochemisch funktionalisiert. Gegenüber der spontanen Reduktion hat die elektrochemisch gesteuerte Reduktion von Diazoniumkationen mehrere Vorteile. Einerseits läuft die elektrochemische Reduktion deutlich schneller ab<sup>41</sup>, andererseits wird per Elektrochemie eine weitgehend homogene Funktionalisierung über die gesamte Graphenfläche erreicht, während bei der spontanen Reduktion vor allem die Kanten-Regionen des Graphens funktionalisiert werden<sup>47</sup>.

Von der elektrochemischen Funktionalisierung von Graphen auf dem CVD-Substrat Kupfer wurde bereits berichtet<sup>114,115</sup>. Der Transfer einer (durch spontane Reduktion) funktionalisierten Graphenschicht wurde ebenfalls durchgeführt<sup>116</sup>. Versäumt wurde in diesen Fällen jedoch, einen hinreichenden Nachweis der Präsenz der jeweiligen funktionellen Gruppen auf dem Graphen zu erbringen. Farquhar et al.<sup>117</sup> hingegen bestätigten bereits den erfolgreichen Transfer funktionalisierten Graphens per Infrarotspektroskopie. Bei dieser Studie handelte es sich jedoch um

durch spontane Reduktion von Diazoniumkationen funktionalisierte mehrlagige Graphenflocken.

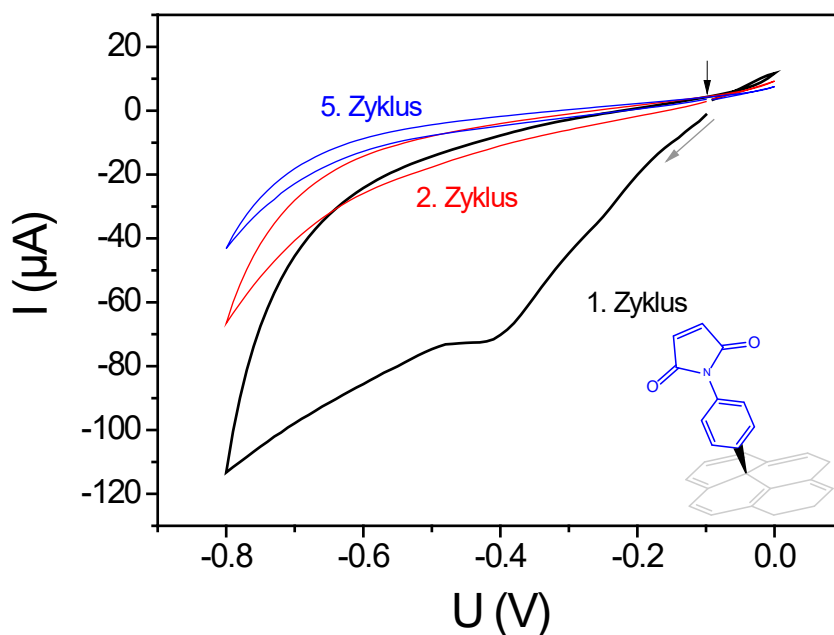


Abbildung 4.2: Cyclovoltammogramm der Reduktion von MPDT auf Graphen. Die Pfeile zeigen Startpotenzial (schwarz) und Startrichtung (grau) an. Die resultierende MP/Gr-Schicht ist schematisch als Inset abgebildet. Adaptiert aus Ref.<sup>118</sup>.

In Abbildung 4.2 ist das Cyclovoltammogramm der Reduktion der MPDT-Kationen dargestellt. Die Reduktion auf Graphen verläuft ähnlich der Reduktion auf Gold. Der nach dem ersten Zyklus stark abnehmende Stromfluss zeigt eine fortschreitende elektrochemische Passivierung der Oberfläche an. Mit der Abnahme des Stromflusses geht eine Abnahme der abgeschiedenen Masse einher. Dieser Effekt wurde mittels Mikrogravimetrie per elektrochemischer Quarzmikrowaage (electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) bereits näher untersucht<sup>19</sup>. Die dabei erreichte durchschnittliche Schichtdicke, auf die Fläche des EQCM-Kristalls gerechnet, beträgt 2.3 MP-Reste<sup>19</sup>. Zwar wurden in der genannten Arbeit auf amorphes Siliziumnitrid ( $\text{SiN}_x\text{:H}$ ) transferierte Graphenschichten als Elektroden genutzt, dennoch soll die bestimmte Schichtdicke als Referenzwert verwendet werden. Ein wichtiger Unterschied zur Abscheidung auf Gold liegt im Reduktionspotenzial des MPDT. Während es auf Gold zwischen 0.2 V und 0.4 V

liegt<sup>20,67</sup>, liegt der Reduktionspeak auf Graphen auf Kupfer bei ca. -0.4 V (Abbildung 4.2). Bei Graphen auf SiN<sub>x</sub>:H wurde bei Verwendung von Pt als Referenzelektrode ein Reduktionspotenzial von ca. -0.5 V gemessen<sup>19,20</sup>. Es wurde bereits gezeigt, dass die Faraday'sche Effizienz der Abscheidung von MPDT auf Graphen ähnlich der auf Gold ist<sup>19,67</sup>.

In Abbildung 4.3 sind die  $\tan \Psi$ -Spektren von MP funktionalisiertem Graphen auf Kupfer (MP/Gr/Cu, blau) und nach dem Transfer des MP-funktionalisierten Graphens auf einen Goldfilm auf Silizium (MP/Gr/Au/Si, rot) dargestellt. Beide Spektren zeigen die Bande der C=O-Gruppe des Maleimids bei 1726 cm<sup>-1</sup>. Aus der vergleichbaren Intensität der Banden lässt sich bereits die Vermutung ableiten, dass der Transferprozess im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die funktionalisierte Schicht hat.

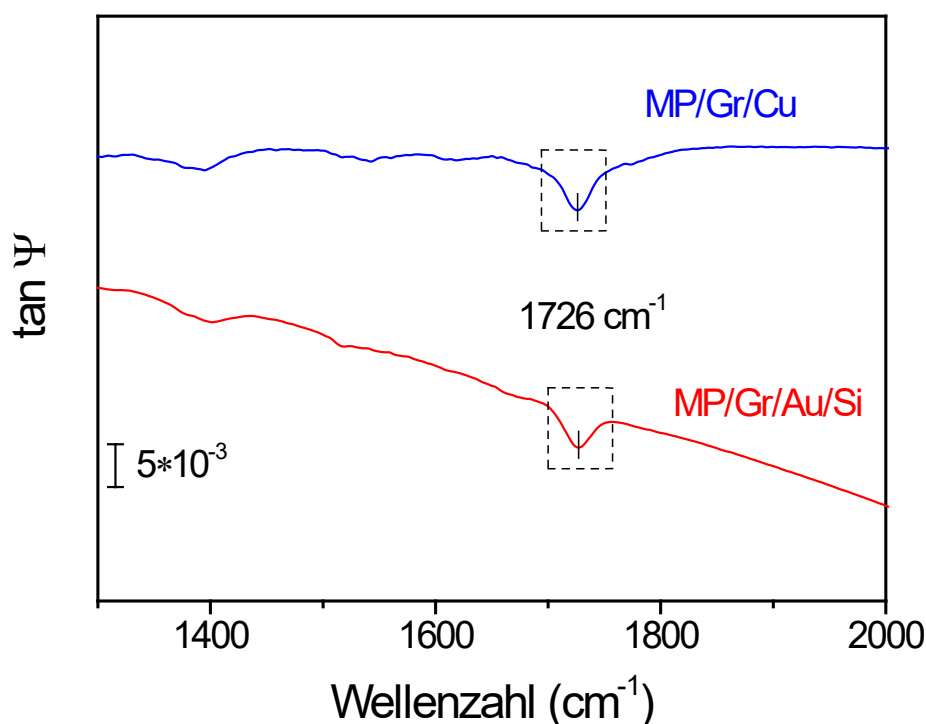


Abbildung 4.3:  $\tan \Psi$ -Spektren des MP-modifizierten Graphens auf Kupfer (blau) und auf einen Goldfilm auf Silizium transferiert (rot). Adaptiert aus Ref.<sup>118</sup>.

Mittels des unter Abschnitt 2.3.2 näher erläuterten optischen Schichtmodells wurde die Dicke der MP-Funktionalisierung in beiden Schichtsystemen

(Luft/MP/Gr/Cu und Luft/MP/Gr/Au/Si) näher bestimmt. Abbildung 4.4 zeigt die Bereiche der Spektren (durchgezogene Linie), sowie der Modellierung (gestrichelte Linie) um die Carbonyl-Bande bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  herum. Die grau gestrichelten Linien zeigen modellierte Spektren mit Abweichungen der Dicke von  $\pm 1\text{ nm}$  (a), beziehungsweise  $\pm 0.5\text{ nm}$  (b). Die Dicke der MP-Schicht auf dem Graphen wurde zu ca.  $4.4\text{ nm}$  vor dem Transfer und ca.  $4.8\text{ nm}$  nach dem Transfer bestimmt. Der Unterschied von  $0.4\text{ nm}$  liegt in der Größenordnung der Messungenauigkeit.

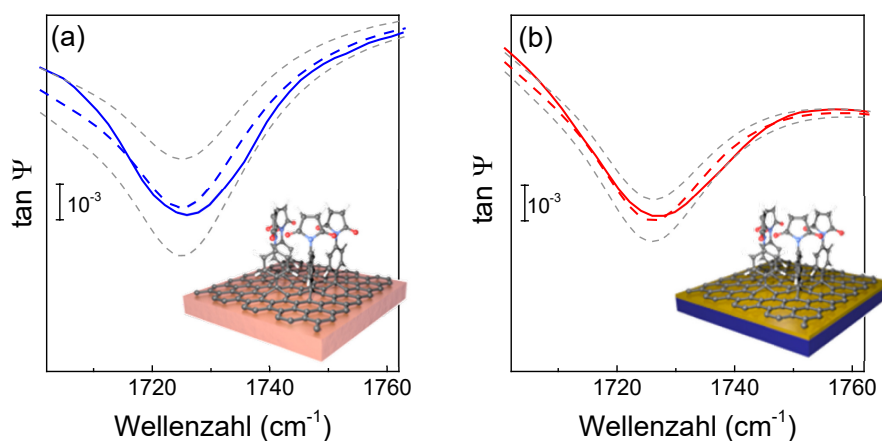


Abbildung 4.4: Ausschnitte aus den gemessenen Spektren (durchgezogene Linie) und der Simulation (farbig gestrichelt), vor (a) und nach (b) dem Transfer der MP/Gr-Schicht von Cu auf Au/Si. Schwarz gestrichelte Linien zeigen eine Variation der Dicke um  $\pm 1\text{ nm}$  (a), beziehungsweise  $\pm 0.5\text{ nm}$  (b). Adaptiert aus Ref.<sup>118</sup>.

Durch IRSE wurde nun das Vorhandensein der funktionellen Gruppen auf der Graphenoberfläche bestätigt. Auch wenn die Stabilität der MP-Schicht während des Transfers bereits ein starkes Indiz ist, ist sie noch kein hinreichender Nachweis der kovalenten Anbindung der MP-Reste an das Graphen. Abbildung 4.5 zeigt Raman-Spektren äquivalenter MP/Gr-Schichten auf unterschiedlichen Substraten. Während das Spektrum auf Kupfer (MP/Gr/Cu, 5-fach vergrößert) nach der Funktionalisierung und vor dem Transfer aufgenommen wurde, zeigen die Spektren auf Gold auf Silizium (MP/Gr/Au/Si), Siliziumdioxid (MP/Gr/SiO<sub>2</sub>, 5-fach vergrößert) und auf PTFE-Tape (MP/Gr/PTFE) die funktionalen Schichten nach dem Transfer. Als Vergleich ist das Spektrum einer nicht funktionalisierten

Graphenschicht auf Glas (Gr/Glass) dargestellt. Zwar ist auch hier die D-Bande zu erkennen, das D/G-Verhältnis liegt jedoch deutlich unter dem der funktionalisierten Proben. Dies ist gleichbedeutend mit einer deutlich geringeren Defektdichte<sup>40,89</sup>.

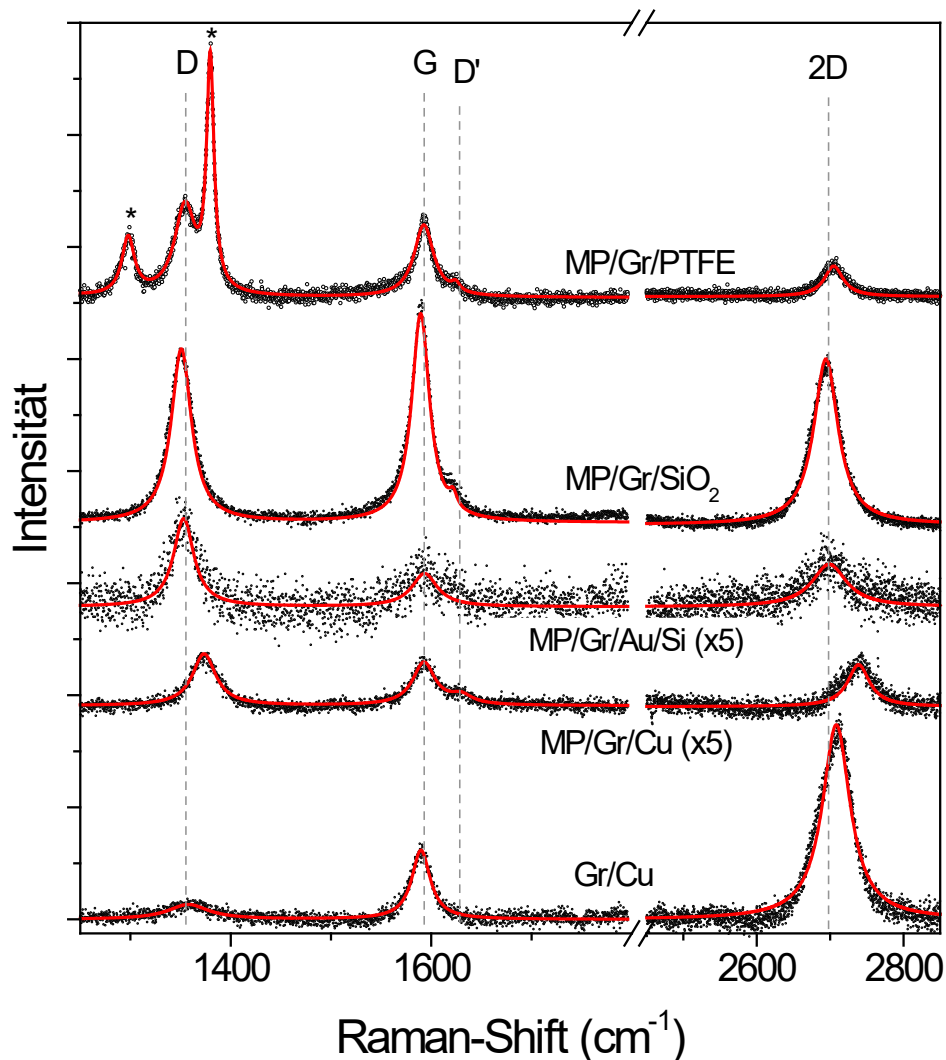


Abbildung 4.5: Raman-Spektren von MP/Gr-Schichten auf Cu, sowie auf SiO<sub>2</sub>, Au/Si und PTFE transferiert. Die einzelnen Spektren sind der Übersicht halber vertikal verschoben.

Die mit einem \* markierten Banden werden vom PTFE-Untergrund erzeugt. Eine nicht funktionalisierte Graphenschicht auf Glas ist zum Vergleich dargestellt.

Anregungswellenlänge  $\lambda = 488$  nm. Adaptiert aus Ref.<sup>118</sup>.

Die für (defekt-haltiges) Graphen charakteristischen D, G und 2D-Moden sind in allen Spektren gut sichtbar. Aus dem Vorhandensein der D-Bande bei 1354 cm<sup>-1</sup> lässt sich auf eine hohe Konzentration an Defekten im Graphengitter schließen<sup>89</sup>. Die während des Angriffs der Phenylradikale an das Graphen gebildeten sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome stellen solche Defekte dar<sup>19,47</sup>. Das Auftreten

der D-Bande nach der Funktionalisierung zeigt dementsprechend einen Eingriff in das Kristallgitter des Graphens, also eine kovalente Bindung an. Ein Hinweis auf die Anbindung der Funktionalisierung zeigt sich darin, dass die D-Bande auch nach dem Transfer auf andere Substrate noch deutlich zu sehen ist. Wären die MP-Reste nur adsorbiert, würden die während des Transferprozesses verwendeten Lösungsmittel vermutlich große Mengen der Funktionalisierung ablösen und abspülen<sup>47</sup>. Üblicherweise wird das Intensitätsverhältnis der D-Bande zur G-Bande ( $I_D/I_G$ ) als Gradmesser für die Funktionalisierung herangezogen. Publikationen wie die von Criado et al.<sup>15</sup> und Bisset et al.<sup>116</sup> zeigen jedoch, dass auch unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen das  $I_D/I_G$ -Verhältnis stark schwanken kann, daher wurde hier nur auf qualitative Aussagen dieses Verhältnisses eingegangen.

Eine weitere bemerkenswerte Beobachtung in den Spektren ist die Rotverschiebung der D- und 2D-Banden von  $20\text{ cm}^{-1}$  und  $44\text{ cm}^{-1}$  in Bezug auf die Position der vergleichbaren Banden des funktionalisierten Graphens auf Kupfer. Diese Verschiebung kann entweder der Relaxation der biaxialen Spannung<sup>34</sup> zugerechnet werden und/oder einer Verschiebung der Fermi-Energie aufgrund eines Feld-Effekt-Dopings infolge der Funktionalisierung. Die mit einem Stern markierten Banden stammen vom PTFE-Substrat.

Um die durch optische Simulation der Spektren aus Abbildung 4.4 erhaltenen Werte zu bestätigen, wurden AFM-IR-Messungen vorgenommen. Abbildung 4.6 zeigt die Topologie-Maps von nichtfunktionalisiertem Graphen auf einem Au\*/Si-Substrat (a) mit darunterliegendem Höhenprofil, sowie von MP-funktionalisiertem Graphen, auf einem Au/Si-Substrat (b) und mit Höhenprofil.

Die dunklen Flächen stellen Risse in der Schicht dar, daher eignen sie sich hervorragend zur Bestimmung der Dicke der angrenzenden Schicht. Die Positionen der Höhenprofile sind mit weißen gestrichelten Linien in Abbildung 4.6 (a) und (b) gekennzeichnet. Die optische Simulation bestimmt nur die Dicke der *MP-Schicht*, vernachlässigt jedoch darüber hinaus die theoretisch zwar vernachlässigbare, real



jedoch relevante Dicke des Graphen. Weber et al.<sup>119</sup> zufolge beträgt die Dicke von mechanisch exfolierten, einlagigen Graphenflocken ca. 0.3 nm.

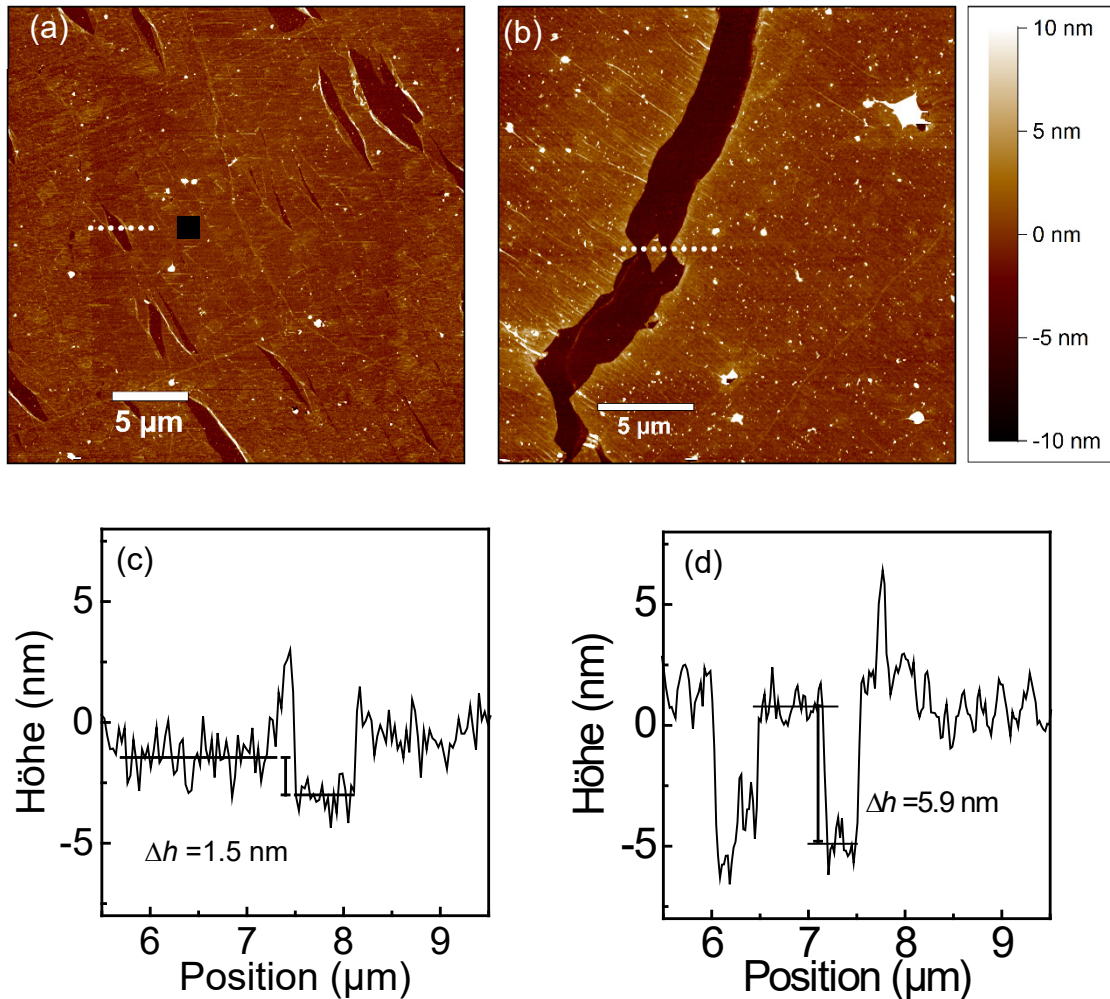


Abbildung 4.6 (a): Topologie-Map einer Gr/Au\*/Si-Oberfläche. (b): Topologie-Map einer MP/Gr/Au\*/Si-Oberfläche. Die Höhenprofile zeigen jeweils das Profil entlang der weißen gestrichelten Linie. Adaptiert aus Ref.<sup>118</sup>.

Die Dicke des nicht funktionalisierten Graphens in Abbildung 4.6(a) liegt dennoch mit 1.5 nm in derselben Größenordnung wie die des funktionalisierten Graphens. Gründe für diesen Unterschied liegen möglicherweise in Falten, die durch den Abkühlvorgang von CVD-gewachsenem Graphen entstehen<sup>34</sup>, sowie einer dünnen Schicht aus Wassermolekülen oder anderen adsorbierten Verunreinigungen zwischen Graphen und Substrat. Da sowohl das funktionalisierte Graphen, als auch das nicht funktionalisierte Graphen demselben Transferprozess unterworfen



wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Ausmaße beider Graphenschichten ähnlich verhalten. Die aus dem Höhenprofil in Abbildung 4.6(b) ersichtliche Dicke der MP/Gr-Schicht beträgt ca. 5.9 nm, die mittlere Dicke, entnommen aus 12 Höhenprofilen entlang des Risses, beträgt  $5.8 \text{ nm} \pm 0.6 \text{ nm}$ . Der vorausgegangenen Argumentation folgend ergibt sich nach Abzug der Graphen-Dicke von 1.5 nm eine MP-Schichtdicke von ca. 4.4 nm. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem durch optische Simulation ermittelten Wert.

Sofern die funktionalisierten Schichten zu einer weitergehenden Modifikation genutzt werden sollen, ist eine möglichst homogene Verteilung der MP-Gruppen über die Graphenfläche wünschenswert. Zur Überprüfung und Visualisierung dieser Verteilung wurde eine AFM-IR-Aufnahme von dem in Abbildung 4.6(b) gezeigten Bereich angefertigt. Abbildung 4.7(a) zeigt die resultierende Karte der Intensität der Photoexpansion bei einer Anregung bei  $1717 \text{ cm}^{-1}$ .

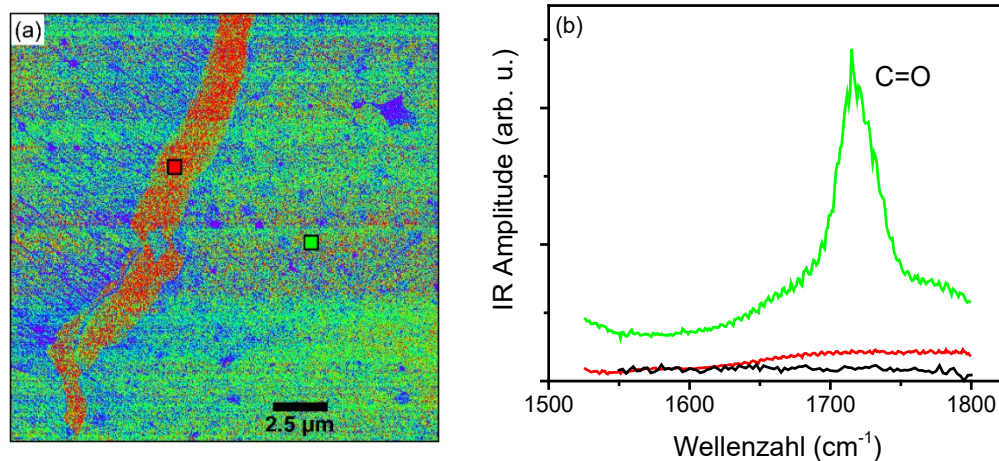


Abbildung 4.7 (a): AFM-IR-Map des Bereichs aus Abbildung 4.6. (b): Mikro-IR-Spektren vom Riss-Bereich (rot) und des Graphens (grün). Die jeweiligen Kästen in (a) markieren die Orte, an denen die Spektren aufgenommen wurden. Der schwarze Graph zeigt das Referenzspektrum des schwarzen Kastens in Abbildung 4.6(a). Adaptiert aus Ref.<sup>118</sup>.

Bereiche grüner Farbe zeigen aufgrund des Vorhandenseins von C=O-Gruppen der MP-Reste eine starke Wechselwirkung mit infrarotem Licht. Dem gegenüber stehen blaue Bereiche, die keine Wechselwirkung zeigen und nicht funktionalisiert sind, sowie die roten Bereiche, welche mit dem Riss im Graphen korrespondieren.

Die roten Bereiche zeigen eine *zu* starke Wechselwirkung mit dem IR-Licht, resultierend aus der offenliegenden Goldschicht. Um sicherzustellen, dass diese Annahme korrekt ist, also in dieser Region kein Graphen mit C=O-Gruppen vorhanden ist, wurden Mikro-IR-Spektren zur Kontrolle angefertigt, die in Abbildung 4.7(b) gezeigt sind. Der Aufnahmeort des jeweiligen Spektrums ist durch ein Kästchen gleicher Farbe in Abbildung 4.7(a) markiert. Wie erwartet zeigt das Spektrum der Graphenfläche (grün) die im Riss (rot) nicht vorhandene Carbonylbande bei  $1717\text{ cm}^{-1}$ . Die nicht funktionalisierte Referenzprobe (Abbildung 4.6a) zeigt keine C=O-Bande (Abbildung 4.7b, schwarzer Graph). Der Bereich links des Risses zeigt Faltenstrukturen, wie sie von CVD-Graphen bekannt sind<sup>34</sup>. Leider ermöglicht die AFM-IR-Methode bislang keine quantitativen Aussagen bei komplizierter Topologie der Oberfläche. Daher wurde eine Matrix aus 4x4 Kontrollspektren (Abbildung 4.8) aufgenommen, um sicherstellen zu können, dass zumindest in Bereichen ähnlicher Topologie eine homogene Verteilung von MP-Resten vorliegt.

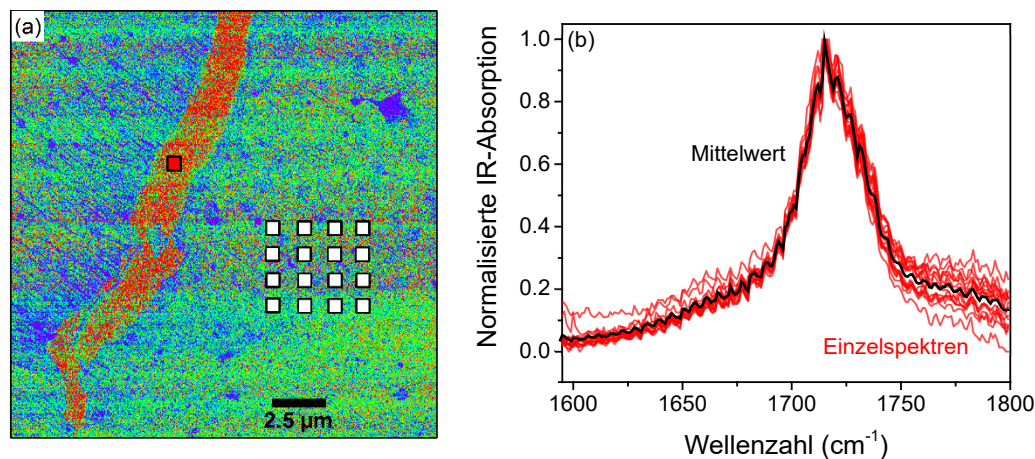


Abbildung 4.8(a): Position der Kontrollspektren (weiße Kästchen). (b) Normierte Einzelspektren (rot) und daraus bestimmter Mittelwert (schwarz). Adaptiert aus Ref.<sup>118</sup>.

Mithilfe der AFM-(IR-)Messungen wurde sowohl die Identität, als auch die Dicke der MP/Gr-Schicht von ca. 4.4 nm bestätigt. Die Diskrepanz zu den Ergebnissen der Quarzmikrowaagen-Messungen, die eine Dicke von 2-3 Moleküllagen (entsprechend ca. 2.3 nm) ergaben, lässt sich möglicherweise durch den Abscheidungsprozess erklären. Während die in Ref.<sup>19</sup> verwendete Graphenschicht nur an einer einzigen Stelle kontaktiert wurde, ist die in dieser Arbeit verwendete Graphenschicht durch die unterliegende Kupferschicht perfekt großflächig kontaktiert. Durch den seitlichen Kontaktpunkt kann es durchaus zu einem derart erhöhten Widerstand des Graphens auf einer SiN<sub>x</sub>:H-Schicht (Ref.<sup>19</sup>) gekommen sein, dass nach der Abscheidung der ersten MP-Reste weniger weitere Diazoniumkationen reduziert und damit abgeschieden werden konnten.<sup>118</sup>

Die für diese Experimente verwendeten Substrate repräsentieren vielfältige Materialgruppen; Metalle (Cu, Au), Isolatoren (SiO<sub>2</sub>, PTFE), feste (Au, SiO<sub>2</sub>) wie flexible Substrate (Cu, PTFE). Mit dem Nachweis des Vorhandenseins der MP-Reste, als auch des – im Rahmen der Messgenauigkeit verlustfrei – erfolgten Transfers, deutet sich bereits an dieser Stelle das Potenzial der Funktionalisierung beliebiger Substrate durch funktionale Graphenschichten an.

#### 4.1.2 Reaktivität von MP/Gr-Schichten

Um die Reaktivität der auf dem Graphen angebundenen MP-Gruppen zu überprüfen, wurde eine MP/Gr/Cu-Schicht, wie in Abschnitt 3.3.1 erläutert und in Abbildung 4.9 schematisiert, durch Anbindung von *p*-Nitrobenzylmercaptan (NBM) modifiziert. Im Anschluss wurde der komplette NBM/MP/Gr-Komplex wie in Abschnitt 3.4 beschrieben auf einen Gold-Inselfilm auf Silizium (Au\*/Si) transferiert.

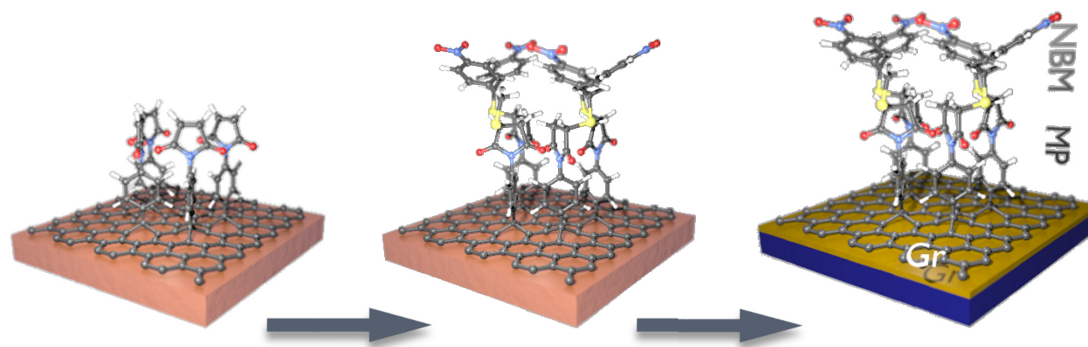


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Addition eines Thiols an die MP-Gr-Schicht und des nachfolgenden Transfers auf einen Gold-Inselfilm.

Abbildung 4.10 zeigt die  $\tan \Psi$ -Spektren der resultierenden NBM/MP/Gr-Schicht auf einem Gold-Inselfilm (blauer Graph) sowie einer MP/Gr-Schicht auf demselben Substrat (schwarzer Graph) zum Vergleich. Neben den zu erwartenden Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der Nitrogruppe bei  $1351\text{ cm}^{-1}$  und  $1522\text{ cm}^{-1}$  zeigt die Bande der Carbonyl-Schwingung des MP eine leichte Blauverschiebung ( $1725\text{ cm}^{-1}$  zu  $1730\text{ cm}^{-1}$ ). Ähnlich wie im vorigen Abschnitt, kann jedoch durch das reine Vorhandensein der funktionellen Gruppen noch nicht auf eine erfolgte kovalente Bindung geschlossen werden. Die Verschiebung kann als Indiz dafür gewertet werden, dass die beiden Maleimid-Carbonyle durch die Auflösung der Doppelbindung während der Addition des Thiols entkoppelt werden.

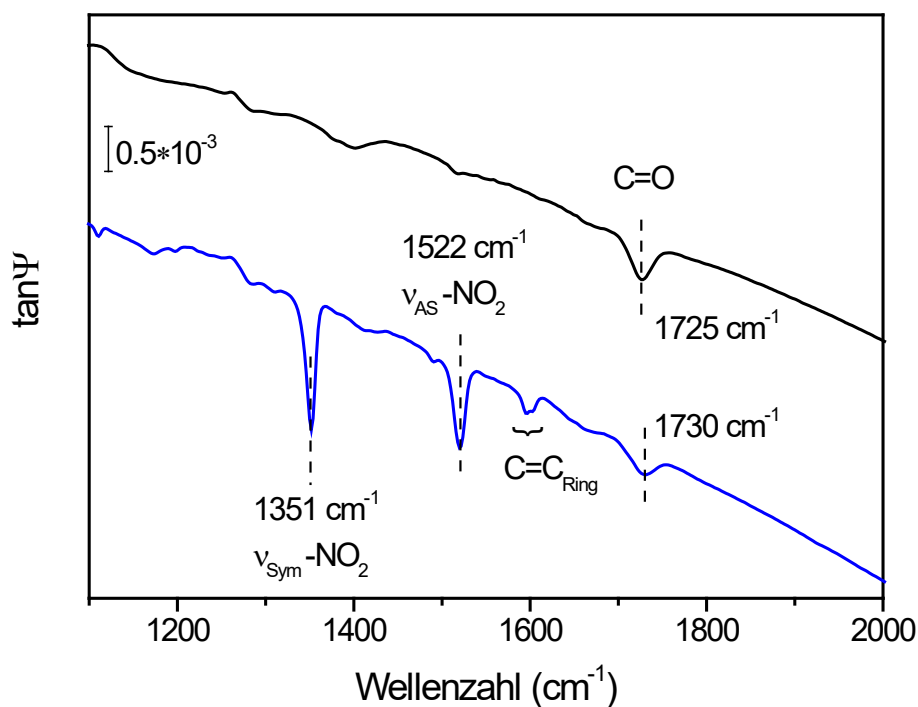


Abbildung 4.10:  $\tan \Psi$ -Spektren von MP/Gr/Au\*/Si (schwarzer Graph) und NBM/MP/Gr/Au\*/Si (blauer Graph).

Allerdings können die hier gemessenen Bandenpositionen zusätzlich zu den Änderungen der unmittelbaren chemischen Umgebung der betroffenen C=O-Gruppen auch von Dünnschicht-Effekten und der tatsächlichen Dichte der Oszillatoren beeinflusst werden. Um eine Unterscheidung zwischen Adsorption und tatsächlicher Anbindung des Nitrobenzylmercaptans an das Maleimid zu ermöglichen, wurde eine MP/Gr-Schicht, wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben, in einen Mikrofluidikaufbau integriert.<sup>120</sup> Die Experimentfolge ist schematisch in Abbildung 4.11 dargestellt.

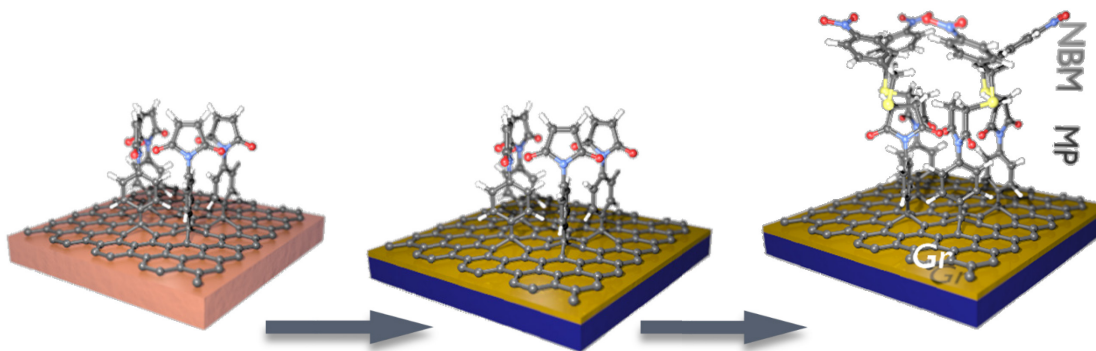


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Transfers auf das Mikrofluidiksubstrat und anschließender Addition von NBM.

Abbildung 4.12 zeigt die Änderung der auf die Ausgangsreflektivität der Oberfläche normierten Reflektivität der Proben bei  $1522\text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht der Bandenposition der asymmetrischen Streckschwingung der Nitro-Gruppe. Diese Bande wurde gewählt, da sie die geringste Überlagerung mit den Banden der MP-Gruppen aufweisen.<sup>120</sup>

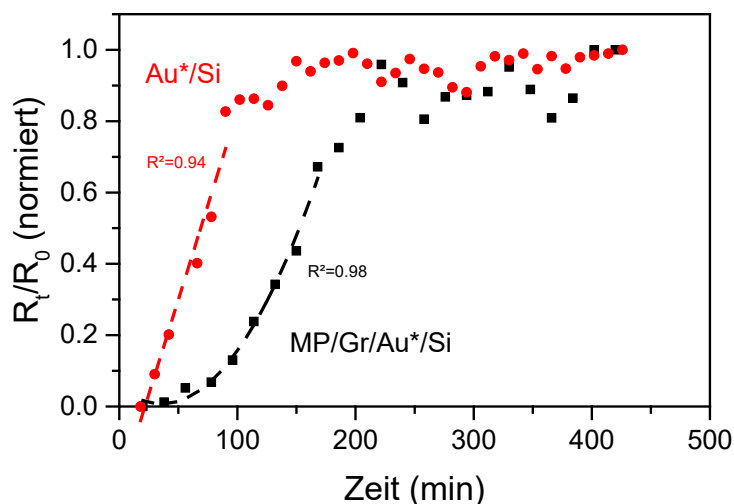


Abbildung 4.12: Auf die jeweilige Ausgangsreflektivität normierte Reflektivität der Probenoberfläche bei  $1522\text{ cm}^{-1}$ , adaptiert aus Ref.<sup>120</sup>. Self assembled monolayer (SAM) Bildung auf einem Goldinselmolekül-Film (Messpunkte und linearer Fit, rot), MICHAEL-Addition des Thiols an MP-Reste (polynomischer Fit, schwarz).

Als gestrichelte Linien sind ein linearer (rot) sowie polynomischer Fit der Form  $y=ax+bx^2+c$  (schwarz) an die jeweils ersten Messpunkte zu sehen. Aus der Form des Anstiegs der Konzentration gegen die Zeit können Hinweise auf die Art der

jeweiligen Reaktion gewonnen werden. Die bei der Adsorption von Thiolen auf Edelmetalloberflächen stattfindende Selbstorganisation führt zu einer geordneten Adsorbatschicht (Self-assembled monolayer). Bei der gewählten Konzentration des Thiols von  $10^{-2}$  M zeigen aliphatische Thiole ein initiales Adsorptionsverhalten pseudo-nullter Ordnung<sup>121</sup>. Untersuchungen an starren Thiolen wie Biphenylthiolen deuten auf ein ähnliches Verhalten hin<sup>122</sup>. Die Konzentration und damit auch die Reflektivität nimmt linear mit der Zeit zu, bis sich eine Sättigung der Oberfläche einstellt. Im Gegensatz zur Adsorption des NBM auf der freien Goldoberfläche zeigt sich am MP/Gr kein linearer Anstieg. Die sigmoidale Form des Reflektivitätsverlaufs deutet entweder auf eine Reaktion mit Zwischenprodukt oder eine autokatalytische Reaktion hin<sup>53</sup>, eine Adsorption ist sehr unwahrscheinlich. Um an dieser Stelle jedoch noch weiter- und tiefergehende Aussagen treffen zu können, wären deutlich umfangreichere Experimente nötig.



## 4.2 Funktionalisierung von Graphen mit *p*-Aminophenylresten

Neben den in Abschnitt 4.1 verwendeten *p*-(N-Maleimido)phenylresten sind auch Aminophenyl(AP)-Gruppen von besonderem Interesse für biochemische Modifikationen. Durch die in Abschnitt 2.2.3 beschriebene und in Abbildung 2.11 dargestellte Anbindung von Carbonsäuren beinhaltenden Molekülen soll die Reaktivität des funktionalisierten Graphens überprüft werden. Um darüber hinaus einen Schritt in Richtung Transfer einer Graphenschicht mit kovalent angebundenen Proteinen oder Proteinkomplexen zu ermöglichen, wurden Nanokristalle mit einer Carbonsäuren beinhaltenden Polymermatrix an die AP/Gr-Schicht angebunden und dieser Schichtkomplex transferiert.

### 4.2.1 Anbindung von *p*-Nitrobenzoesäure und Transfer der erhaltenen Schicht

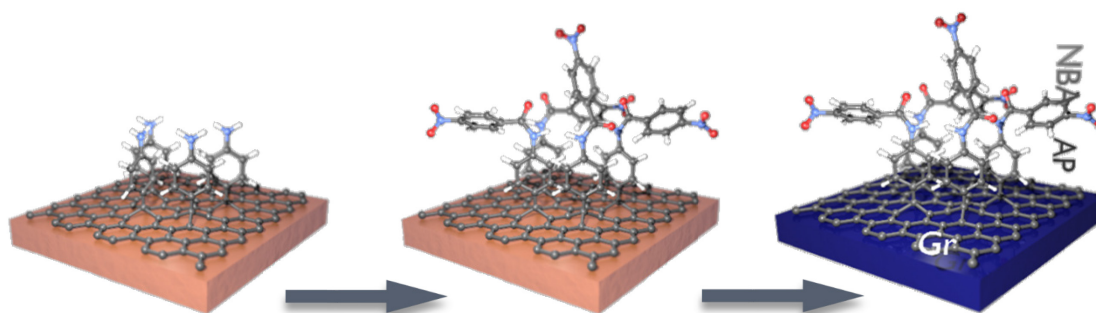


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Anbindung einer Carbonsäure an die AP/Gr-Schicht sowie des nachfolgenden Transfers auf ein SiO<sub>2</sub>-Substrat.

*p*-Aminophenyldiazoniumtetrafluoroborat (APDT) wurde unter den gleichen Bedingungen wie MPDT reduziert und abgeschieden. Das resultierende Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Der Reduktionspeak im ersten Zyklus ist gegenüber dem äquivalenten ersten Zyklus bei der Abscheidung auf Gold stark verbreitert und zu negativerem Potenzial verschoben. Beide



Phänomene werden von Brownson et al.<sup>28</sup> beschrieben und mit der geringen Elektronentransferrate der Basalebene des Graphens begründet. Verglichen mit der Abscheidung von MPDT zeigt sich ein höherer Stromfluss bei gleicher Fläche während der Abscheidung sowohl im ersten, als auch besonders in den nachfolgenden Zyklen. Eine gute Erklärung dieses Phänomens ist die bekannte Tatsache, dass die Abscheidung von AP-Resten durch die zugänglicheren *ortho*-Positionen der AP-Reste, verglichen mit MP-Resten, in dickeren Schichten resultiert<sup>67</sup>.

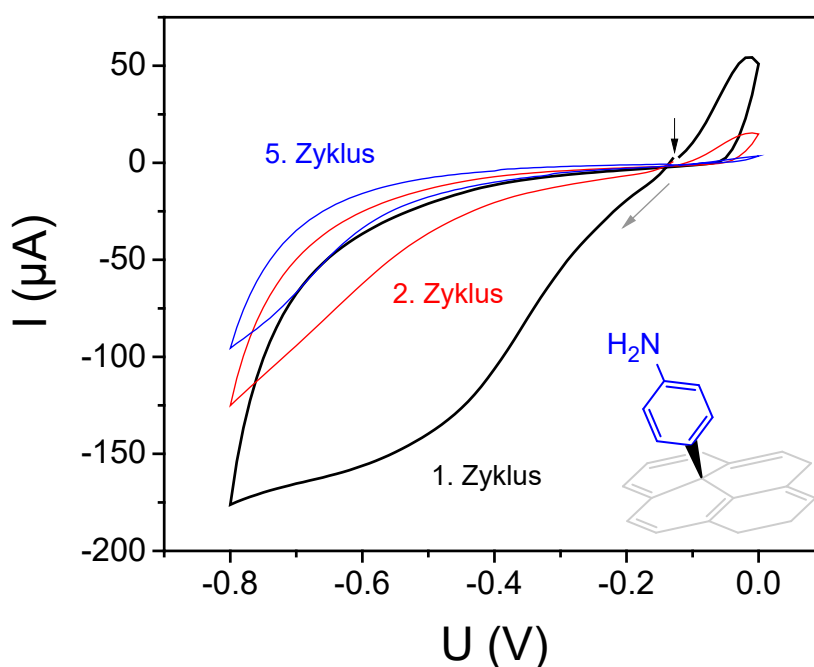


Abbildung 4.14: Cyclovoltammogramm der Reduktion von APDT auf Graphen. Die Pfeile zeigen Startpotenzial (schwarz) und Startrichtung (grau) an. Die resultierende AP/Gr-Schicht ist schematisch abgebildet.

Nach der Funktionalisierung wurde eine Modifikation mit *p*-Nitrobenzoesäure (NBA) per EEDQ als Zero-Length-Crosslinker durchgeführt. Abbildung 4.15 zeigt die zusammengefassten IRSE-Übersichtsspektren der AP/Gr/Cu-Schicht (orange), sowie derselben, mit NBA amidierten Oberfläche (NBA/AP/Gr/Cu, blau). Die mit NBA modifizierte Graphenschicht wurde anschließend auf ein SiO<sub>2</sub>-Substrat transferiert (NBA/AP/Gr/SiO<sub>2</sub>, schwarz). Die

dicken gestrichelten Linien markieren gut zuordenbare Banden mit der jeweiligen Wellenzahl und Angabe der zugehörigen Schwingung. Die AP/Gr/Cu-Oberfläche zeigt die zu erwartenden Banden der Ring-Deformation der Benzolringe (um  $1514\text{ cm}^{-1}$ ), sowie die symmetrische Streckschwingung (um  $3350\text{ cm}^{-1}$ ) und die *out-of-plane*-Schwingung (um  $1622\text{ cm}^{-1}$ ) der Aminogruppen.

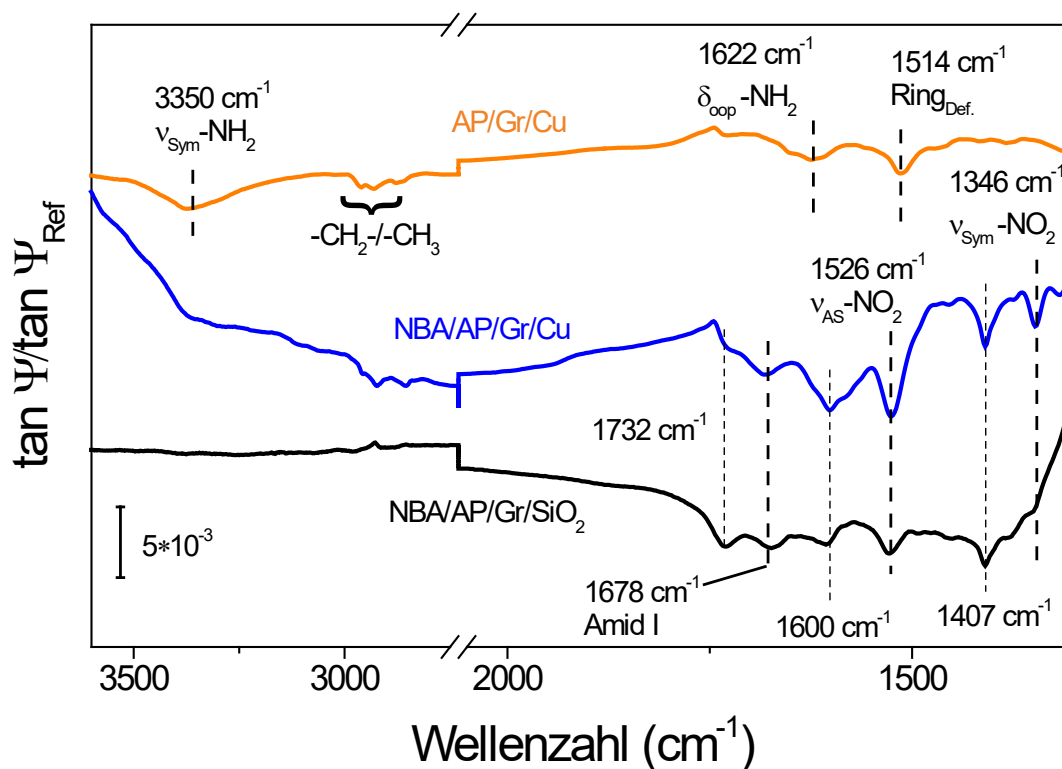


Abbildung 4.15:  $\tan\text{-}\Psi$ -Spektren der AP/Gr/Cu-Schicht (orange), diese modifiziert mit NBA (blau) und weiter auf SiO<sub>2</sub> transferiert (schwarz). Die Spektren wurden auf den jeweiligen Untergrund (Gr/Cu und Gr/SiO<sub>2</sub>) referenziert.

In den Spektren der nach Amidierung erhaltenen NBA/AP/Gr-Schichten auf Kupfer und Siliziumdioxid sind sehr gut die erwartete Amid-I-Bande (um  $1678\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Banden der asymmetrischen (um  $1522\text{ cm}^{-1}$ ) und symmetrischen Streckschwingungen (um  $1346\text{ cm}^{-1}$ ) der in der NBA enthaltenen Nitro-Gruppen<sup>78,123</sup> zu erkennen. Darüber hinaus verbleiben jedoch noch weitere Banden, die nicht eindeutig zugeordnet werden können (dünn gestrichelte Linien). Für die Bande um  $1732\text{ cm}^{-1}$  kommt die C=O-Schwingung nicht angebundener NBA infrage. Die Bande um  $1602\text{ cm}^{-1}$  kann der Ring-Deformationsschwingung von

NBA zugeordnet werden. Die Bande um  $1407\text{ cm}^{-1}$  kann zwar keiner speziellen Schwingung zugeordnet werden, wurde jedoch bereits früher bei der Amidierung mit NBA beobachtet<sup>78</sup>. Die Vermutung, dass trotz gründlicher Spülung der Oberfläche und sogar nach dem Transfer noch freie NBA adsorbiert scheint, würde auch die vergleichsweise hohe Intensität der Bande um  $1602\text{ cm}^{-1}$  erklären. Eine plausible Erklärung dieses Phänomens liegt in der Natur der verwendeten funktionellen Gruppen. Bei der Addition von Thiolen an MP/Gr-Schichten gab es keine Hinweise auf zusätzliche unspezifische Adsorption von Thiolen. Die hier verwendeten Amine und Carbonsäuren vermögen jedoch durch Protonierung (Amine) bzw. Deprotonierung (Carbonsäuren) ionische Wechselwirkungen auszubilden, welche mutmaßlich mit den verwendeten Lösungsmitteln nicht abgelöst werden können. Das eigentliche Ziel, dass NBA angebunden wird, ist durch Anwesenheit der Amid-I-Bande jedoch bestätigt.

#### 4.2.2 Anbindung von Nanopartikeln und Transfer der erhaltenen Schicht

Wie eingangs erwähnt soll nicht nur der Transfer von AP/Gr-Schichten, die mit kleinen Molekülen modifiziert wurden, durchgeführt werden. Denkbare Zielstrukturen sind Proteine bzw. Proteinkomplexe, welche per Amidbindung am Graphen immobilisiert werden. Um die Experimente so kosteneffizient wie möglich zu gestalten, wurde jedoch auf die Verwendung von „echten“ Proteinen verzichtet. Als Alternative wurden, wie in Abschnitt 2.2.3 umfassender ausgeführt, Quantum Dots ( $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ -Nanokristalle) verwendet. Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, wurden zwei verschiedene Sorten Quantum Dots verwendet, mit  $540\text{ nm}$  ( $\text{QD}^{540}$ ) und mit  $630\text{ nm}$  Emissionsmaximum ( $\text{QD}^{630}$ ). Der Nachweis der Präsenz von Quantum Dots auf dem finalen Substrat, einem Si-Wafer mit  $300\text{ nm SiO}_2$ , erfolgt durch Messung der charakteristischen Photolumineszenz (PL) im Bereich des Emissionsmaximums. Abbildung 4.16 zeigt das PL-Spektrum der

oberflächengebundenen  $\text{QD}^{540}$  (volle Linie), sowie ein Vergleichsspektrum einer Lösung von 10  $\mu\text{g/mL}$  in Acetonitril (gestrichelte Linie).

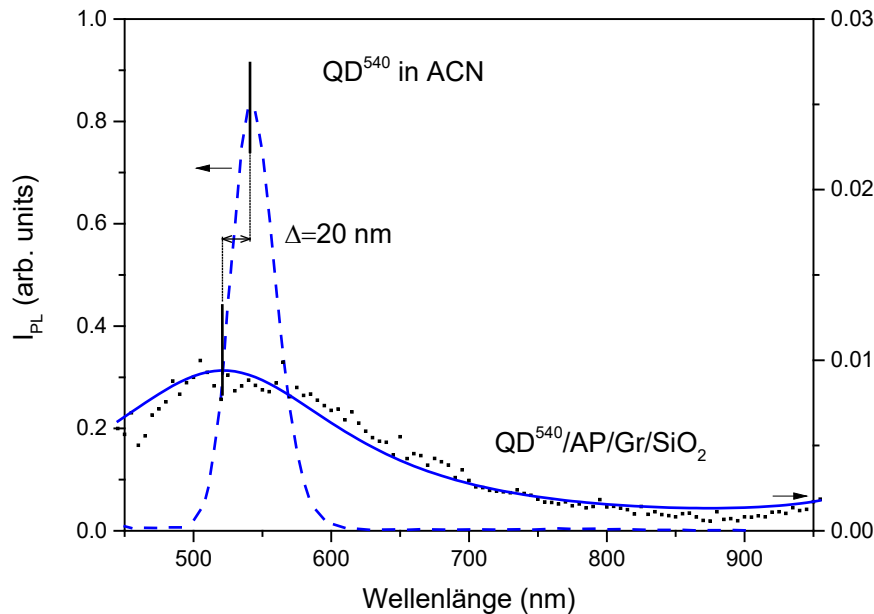


Abbildung 4.16: Photolumineszenz-Spektren von Quantum Dots ( $\text{QD}^{540}$ ) in ACN (gestrichelte Kurve) und den auf AP-Graphen immobilisierten Quantum Dots auf  $\text{SiO}_2$ . Die durchgezogene Kurve zeigt einen Best-Fit an die experimentellen Daten.

Wie zu erwarten ist das Photolumineszenz-Maximum der Quantum Dots der Referenzdispersion (Abbildung 4.16, gestrichelte Linie) bei 540 nm sehr gut sichtbar. Auch auf der transferierten Graphenschicht (volle Linie) ist dieses Maximum zu erkennen, allerdings um zwei Größenordnungen geringer in der Intensität. Dies sollte jedoch wenig verwunderlich sein, da es sich hier aller Wahrscheinlichkeit nach um eine sub-monomolekulare Schicht handelt. Vergleicht man die Lage der Emissionsmaxima, ist eine leichte Blauverschiebung des Maximums der angebundenen Quantum Dots von ungefähr 20 nm zu bemerken.

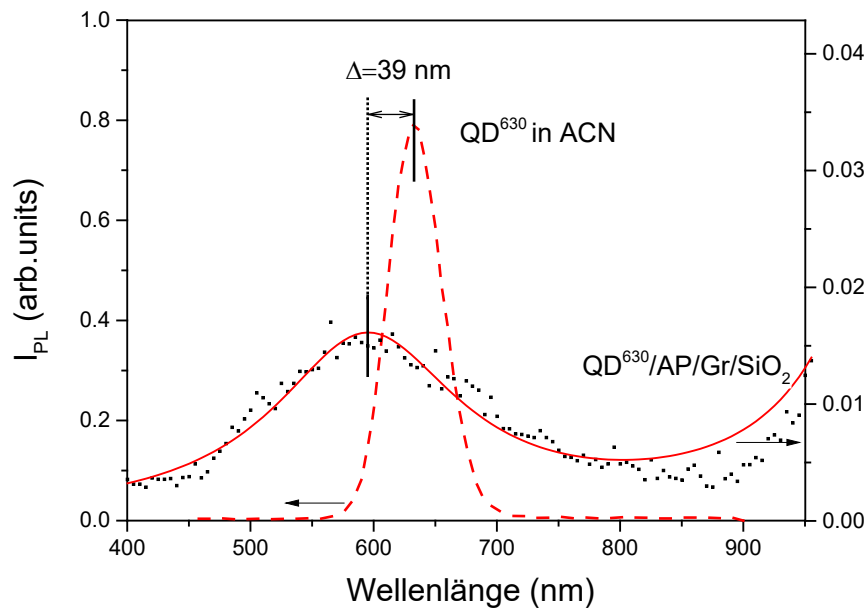


Abbildung 4.17: Photolumineszenz-Spektren von Quantum Dots (QD<sup>630</sup>) in ACN (gestrichelte Kurve) und den auf AP-Graphen immobilisierten Quantum Dots auf SiO<sub>2</sub>. Die durchgezogene Kurve zeigt einen Best-Fit an die experimentellen Daten.

In den analog zu den Quantum Dots mit 540 nm Emissionsmaximum durchgeführten Experimenten mit Quantum Dots mit 630 nm Emissionsmaximum (Abbildung 4.17) werden ähnliche Phänomene beobachtet. Das PL-Signal der angebundenen Quantum Dots ist ebenfalls um zwei Größenordnungen geringer als das Signal der in Lösung befindlichen Quantum Dots. Das Emissionsmaximum ist bei diesen Quantum Dots sogar um ungefähr 40 nm blauverschoben. Mögliche Erklärungen dafür sind Wechselwirkungen zwischen Graphen und Quantum Dot sowie eine teilweise Zersetzung der Polymermatrix und ZnS-Hülle. Letzteres hätte durch Veränderungen des Kerns direkten Einfluss auf das Emissionsmaximum und die starke Verbreiterung der Emissionsbande.

Der Nachweis der Quantum Dot-Emission bedeutet, dass der Transfer auch von diesen relativ großen Nanokristallen auf dem AP-funktionalisierten Graphen geglückt ist. Denkbar wäre jedoch die auch Agglomeration von Quantum Dots nach bereits erwähnter Zersetzung der Polymermatrix durch die verwendeten Lösungsmittel. Daher ist die kovalente Anbindung der ersten Schicht Quantum

Dots durch ihr bloßes Vorhandensein nach dem Transfer noch nicht hinreichend nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurden IRSE-Messungen an den transferierten Schichten vorgenommen.

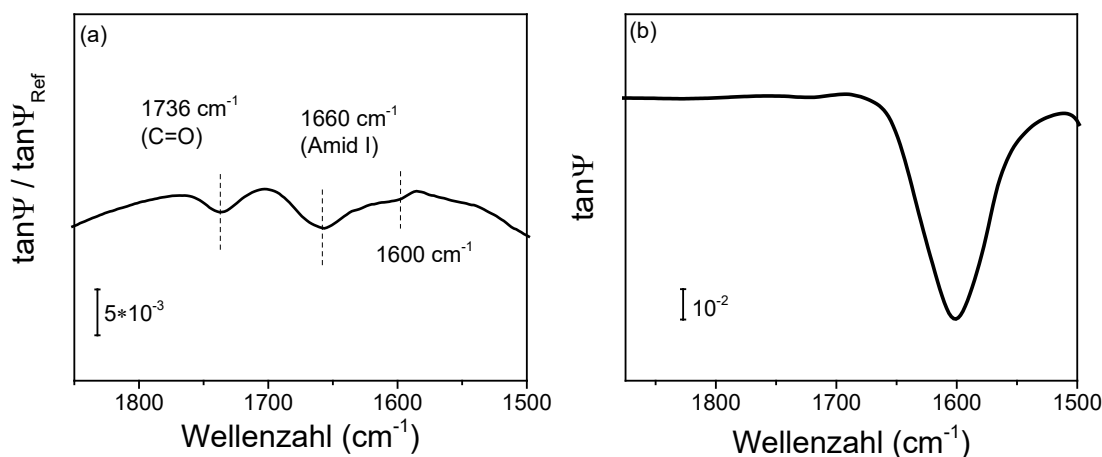


Abbildung 4.18: (a)  $\tan \Psi$ -Spektrum der QD<sup>630</sup>/AP/Gr/SiO<sub>2</sub>-Oberfläche, referenziert auf SiO<sub>2</sub> (b)  $\tan \Psi$ -Spektrum eines getrockneten QD<sup>630</sup>-Tropfens auf Gold.

Abbildung 4.18(a) zeigt das auf eine SiO<sub>2</sub>-Oberfläche referenzierte  $\tan \Psi$ -Spektrum der Quantum Dots mit 630 nm Emissionsmaximum. Im Vergleich zum Referenzspektrum in (b) zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Die intensive Bande bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  stammt vermutlich von der Polymermatrix der Quantum Dots. Laut Hersteller enthält die Matrix keinerlei Amide oder damit verwandte Strukturen, wie durch das Spektrum in Abbildung 4.18(b) bestätigt wird. Detailliertere Informationen über die Beschaffenheit dieser Matrix standen jedoch nicht zur Verfügung. Die Vermutung liegt nahe, dass die Anbindung der Quantum Dots nicht nur über eine einzige Carboxylgruppe abläuft, entgegen dem in Abbildung 2.12 dargestellten Schema, sondern mehrere Amid-Bindungen zwischen Quantum Dot und AP/Gr-Oberfläche ausgebildet werden könnten. Die Anzahl der (kovalent) gebundenen Lagen von Nanokristallen kann maximal eins betragen, da an bereits vorhandene Quantum Dots keine weiteren anbinden können.

### 4.3 Konstruktion eines DNA-Sensors

In Abschnitt 4.1.1 wurde der Nachweis des - im Rahmen der Messgenauigkeit - verlustlosen Transfers der MP/Gr-Schichten erbracht sowie die Reaktivität der MP/Gr-Schichten gezeigt. Dies eröffnet die Möglichkeit der Nutzung des Schichttransfers zur einfachen Funktionalisierung von beliebigen Substraten. Im vorherigen Abschnitt wurden Quantum Dots an das Graphen angebunden und mit ihm transferiert. Die Anwendung dieser Schicht beschränkt sich jedoch nur auf die gezeigte Photolumineszenz. Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wurde nun der Versuch der Anbindung eines Cys-modifizierten PNA-Strangs an das MP-funktionalisierte Graphen unternommen. Dies soll die Präparation eines Biosensors für die label-freie Detektion von ssDNA ermöglichen.

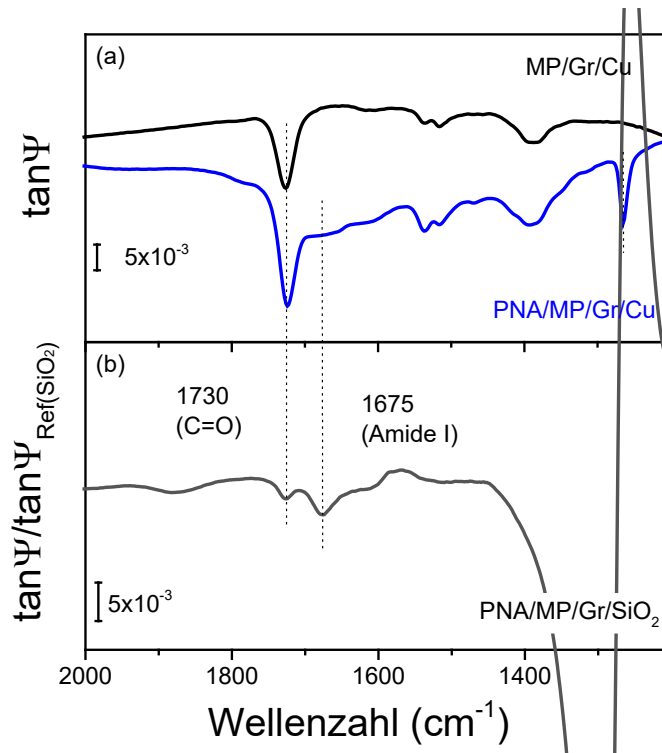


Abbildung 4.19(a):  $\tan \Psi$ -Spektren von MP-Schichten vor (MP/Gr/Cu, schwarz) und nach erfolgter MICHAEL-Addition (PNA/MP/Gr/Cu, blau). (b): Auf eine SiO<sub>2</sub>-Oberfläche referenziertes  $\tan \Psi$ -Spektrum des auf SiO<sub>2</sub> transferierten PNA/MP/Gr-Schichtstapels (PNA/MP/Gr/SiO<sub>2</sub>, grau).

Abbildung 4.19(a) zeigt die  $\tan \Psi$ -Spektren ein- und derselben MP/Gr/Cu-Schicht vor (schwarzer Graph) sowie nach der Addition der Cystein-terminierten



PNA (PNA/MP/Gr/Cu, blau). Das Vorhandensein der Amid-I-Bande auf dem SiO<sub>2</sub>-Substrat deutet auf erfolgreiche Anbindung und Transfer hin. Um dies zu untermauern, wurden AFM-IR-Messungen durchgeführt.

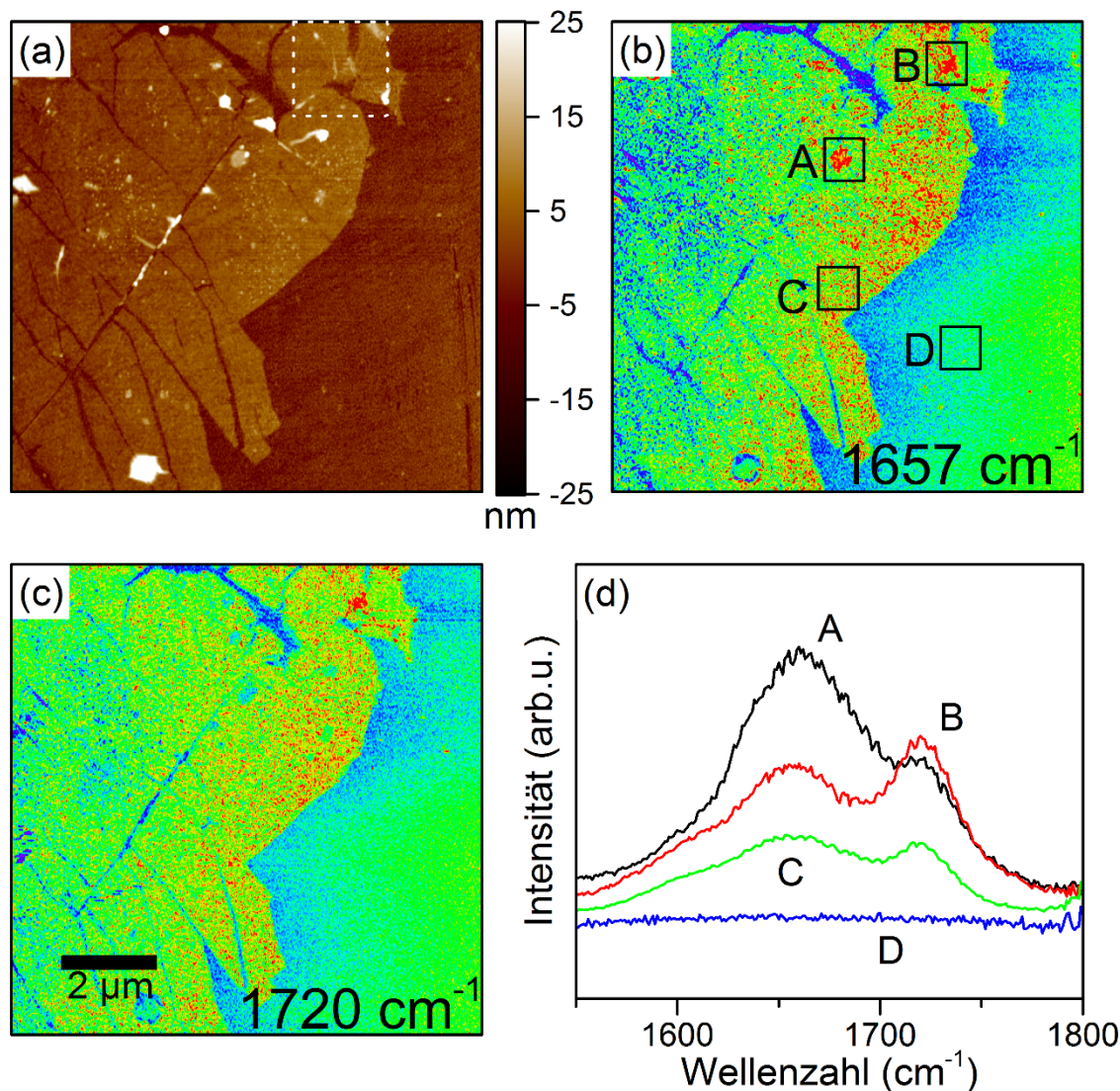


Abbildung 4.20(a): AFM-Map der untersuchten PNA/MP/Gr/Au-Schicht. AFM-IR-Maps mit Anregung bei (b) 1657 cm<sup>-1</sup> und (c) 1720 cm<sup>-1</sup>. (d) Kontrollspektren von in (b) designierten Stellen. Die Maps zeigen eine Fläche von 10 x 10 μm<sup>2</sup>. Der Maßstab ist in (a-c) gleich.

Abbildung 4.20(a) zeigt die Topologie einer PNA/MP/Gr/Au-Probe. Die Schicht zeigt eine mittlere Dicke von 8 nm ± 1 nm. Im Gegensatz zur untersuchten MP/Gr-Oberfläche in Abbildung 4.6(b) zeigt sich jedoch eine höhere Streuung der Schichtdicke. (b) und (c) zeigen Karten der Photoexpansion bei 1657 cm<sup>-1</sup> (entspricht der Amid-I-Schwingung) sowie der bei 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O-Schwingung).



Im Gegensatz zu Abbildung 4.7 bedeutet eine blaue Färbung die Abwesenheit der angeregten Schwingung und grün/rot die Anwesenheit der IR-Absorption, wobei rot einer stärkeren Absorption entspricht. Während die Verteilung der MP-Gruppen, wie in Abschnitt 4.1.1 ebenfalls beobachtet, allgegenwärtig und weitestgehend homogen ist, zeigen sich bei der Verteilung der PNA unterschiedliche Bereiche. In Abbildung 4.20(d) sind Kontrollspektren der in (b) designierten Bereiche abgebildet. D entspricht der offenen Gold-Oberfläche, das Spektrum zeigt keine Signale. Bereich C zeigt einen repräsentativen Bereich für weite Teile der Oberfläche mit durchschnittlicher Belegung an MP-Gruppen und PNA-Molekülen. Im Gegensatz dazu wurden mit A und B zwei Bereiche identifiziert, die von diesem Durchschnitt stark abweichen.

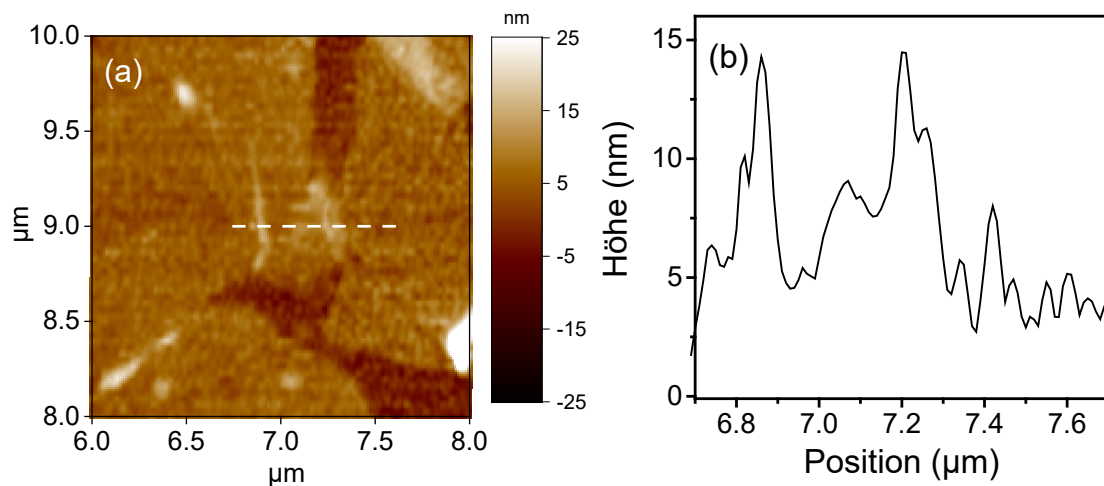


Abbildung 4.21(a): Ausschnitt aus der Topologie-Karte im Bereich B  
(Abbildung 4.20a: weiß gestrichelter Rahmen).  
(b): Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie in (a).

In der in Abbildung 4.21(a) gezeigten Vergrößerung des Bereiches B aus Abbildung 4.20(b) zeigt sich eine höhere Schichtdicke verglichen mit der restlichen Oberfläche. Eine plausible Erklärung der größeren Schichtdicke sowie einer dem Bereich C ähnlichen Signalintensität ist das Vorliegen einer beim Transfer gefalteten Doppelschicht. Im Gegensatz dazu wird in Bereich A durch eine hohe Signalstärke der Amid-I-Bande ohne einer damit einhergehenden hohen

Signalstärke der C=O-Bande deutlich, dass PNA auch unspezifisch adsorbieren kann. Der Großteil der betrachteten Probenoberfläche weist jedoch eine gleichmäßige Verteilung der Funktionalisierung und Modifikation auf.

Nach erfolgreichem Transfer und anschließender Charakterisierung der PNA/MP/Gr-Schicht wurde diese auf ein vorkontaktiertes Substrat transferiert. Die funktionalisierte Oberfläche ist auf dem Chip in Abbildung 4.22 in schwach violetter Färbung zu erkennen.

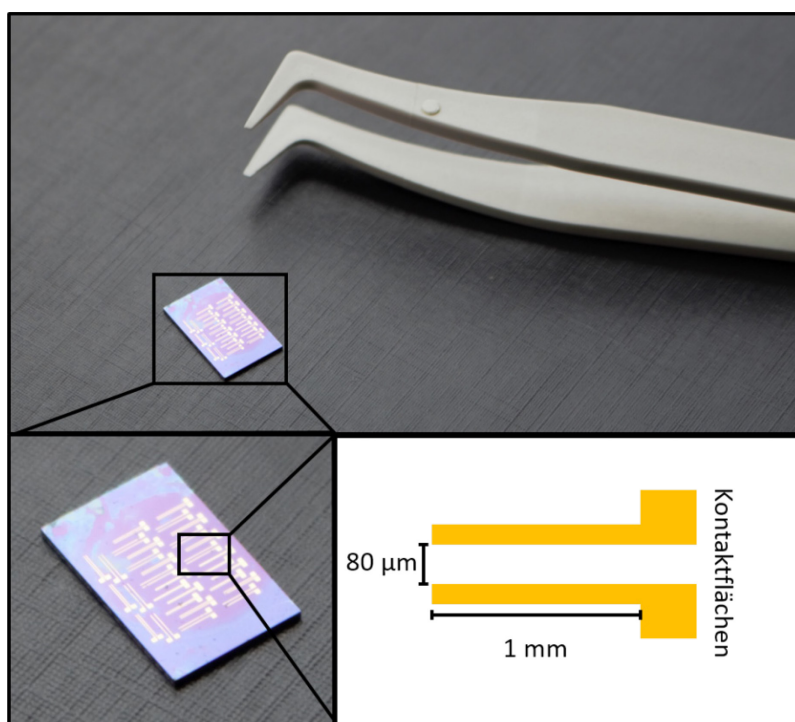


Abbildung 4.22: Hergestellter Chip mit mehreren Sensorelementen, schematische Darstellung eines Sensorelements.

Das Messprinzip des Sensors basiert auf einer Änderung des Widerstandes der Graphenschicht durch Feld-Effekt-Dotierung. Das für diese Arbeit verwendete Graphen ist p-dotiert, die Majoritätsladungsträger sind demnach Löcher<sup>7</sup>. Die Analyt-DNA lag in phosphatgepufferter Salzlösung mit pH=7.4 vor. Bei diesem pH-Wert liegen die in Abbildung 2.16(a) dargestellten Phosphatester als Anionen vor. DNA-Einzelstränge (ssDNA) mit 13 Nukleotiden wie die verwendeten sind also 13-fach negativ geladen. Durch eine selektive Anreicherung des komplementären

ssDNA-Strangs in der Nähe der Oberfläche wird die p-Dotierung des Graphens zumindest teilweise kompensiert. Dies ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Zahl der Ladungsträger, was wiederum eine verringerte Leitfähigkeit, also einen erhöhten Widerstand durch die Graphenschicht bedeutet.

Es wurden insgesamt 13 Sensorelemente auf zwei Sensorchips (Abbildung 4.22) vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Aufgetragen ist die prozentuale Änderung des Widerstandes bei Aufbringen der jeweiligen Lösung. Vorversuche zeigten, dass die Messung des Widerstandes an Luft mit anschließendem Aufbringen der jeweiligen Lösung die reproduzierbarsten Ergebnisse ermöglichte. Zwar wurde auch die Messsequenz Luft  $\rightarrow$  Puffer  $\rightarrow$  Puffer+DNA ausgeführt, es zeigte sich jedoch, dass die Messungen durch fortschreitende Verdunstung der kleinen Tropfen verfälscht wurden. Während die Sensoren, auf welche nur Pufferlösung (0.1 M PBS) aufgebracht wurde, eine vergleichsweise geringe Streuung zeigen, ist diese bei Aufbringen der mismatch-DNA-Lösung deutlich größer.

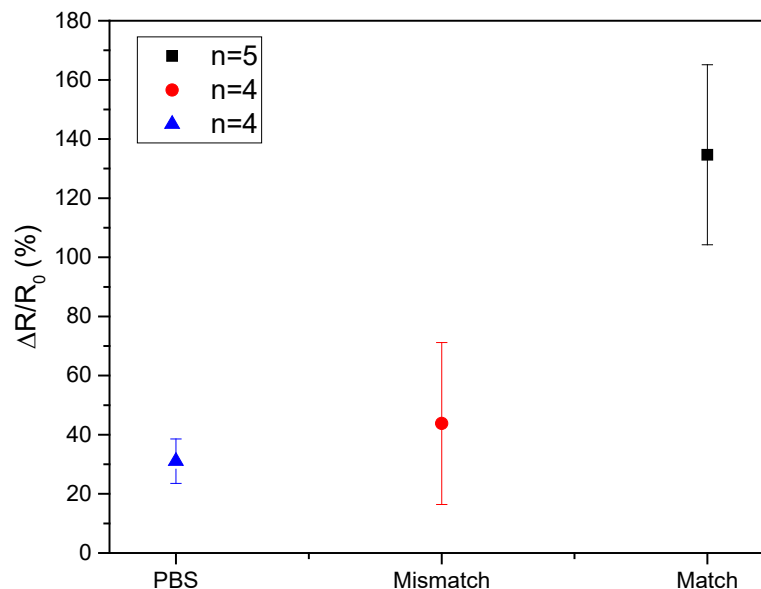


Abbildung 4.23: Auswertung der Versuche mit zwei Chips mit insgesamt 13 getesteten Sensorelementen.

Die in dieser Arbeit genutzte DNA-Konzentration liegt im mikromolaren Bereich. Gemessen an den Nachweisgrenzen für komplementäre DNA der in Abschnitt 2.4 genannten GFETs, liegt sie also um den Faktor  $10^6$  höher. An dieser Stelle ist jedoch zu betonen, dass der hier konstruierte DNA-Sensor im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.4 genannten, nicht als Feld-Effekt-Transistor vermessen wurde. Durch die Verwendung eines geeigneteren Substrates und damit verbundener Messung der I-V-Kennlinien ist eine erhöhte Sensitivität vorstellbar.

Ein sehr guter direkter Vergleich des hier vorgestellten DNA-Sensors mit Literaturdaten ist durch die Arbeit von Hwang et al.<sup>124</sup> möglich. In dieser Arbeit wurde ein 47 b langer DNA-Strang nicht-kovalent auf einem GFET verankert. Neben der FET-Charakteristik wurde auch der Widerstand des FET-Channels (das Graphen) bei Aufbringen der Analyt-Lösung vermessen. Bei einer Konzentration von 100  $\mu\text{M}$  zeigt die nichtkomplementäre DNA eine Änderung von ca. 46% (diese Arbeit: ca. 44%), die komplementäre DNA eine relative Widerstandsänderung von ca. 85% (diese Arbeit: ca. 135%). Dies entspricht ca. der 1.8-fachen relativen Widerstandsänderung, beziehungsweise 3.1-fachen in dieser Arbeit. In der zitierten Arbeit stieg dieses Verhältnis allerdings mit abnehmender Analyt-Konzentration bis auf das 3.8-fache an, bei einer Analyt-Konzentration von 100 nM. Zwar besteht die Möglichkeit, dass die erwähnte Widerstandsänderung aus der kürzeren Stranglänge resultiert, weitergehende Experimente zur Charakterisierung des Sensors sind jedoch vielversprechend.



## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde Graphen kovalent funktionalisiert, modifiziert und die erhaltenen Schichtsysteme charakterisiert. Besonderes Augenmerk wurde auf den Erfolg des Transfers der jeweiligen Funktionalisierungen und Modifikationen mit dem Graphen gelegt.

Einlagige Graphenschichten in der Größenordnung von Quadratzentimetern wurden mit *p*-(N-Maleimido)phenyl- (MP) und *p*-Aminophenylgruppen (AP) funktionalisiert. Die Funktionalisierung erfolgte via elektrochemischer Reduktion von *p*-(N-Maleimido)phenyldiazonium- und *p*-Aminophenyldiazoniumkationen. Die Präsenz der jeweiligen Gruppen auf dem Graphen und ihre kovalente Bindung daran wurde mit Infrarot-Ellipsometrie (IRSE) und Ramanspektroskopie nachgewiesen. Funktionalisiertes Graphen wurde auf verschiedenste Materialien transferiert: Metalle (Gold/Gold-Inselfilm), Dielektrika (Glas, SiO<sub>2</sub>) sowie flexible Substrate (PTFE Tape).

An Maleimido-funktionalisiertem Graphen wurde eine genauere Untersuchung des Transferprozesses vorgenommen. Dabei wurde die Dicke der MP-Schicht auf Graphen vor dem Transfer auf dem Kupfersubstrat und danach auf einem Gold-Inselfilm-Substrat per optischer Simulation der IRSE-Daten bestimmt. Die so bestimmten Schichtdicken betrugen 4.4 nm vor und 4.8 nm nach dem Transfer. Parallel dazu wurde eine Dickenbestimmung per Rasterkraftmikroskopie (AFM) nach dem Transfer durchgeführt. Aus der Dickendifferenz von nichtfunktionalisiertem Graphen und MP-funktionalisiertem Graphen wurde die Dicke der MP-Schicht zu ca. 4.3 nm bestimmt. Darüber hinaus wurde durch Infrarot-gekoppelte Rasterkraftmikroskopie (AFM-IR) eine weitestgehend homogene Funktionalisierung der Graphenschicht auf der Mikrometer-Skala festgestellt. MP-funktionalisiertes Graphen wurde erfolgreich mit Nitrobenzylmercaptan modifiziert, sowohl noch auf Kupfer, als auch auf einem

Goldinsel-Film-Substrat in einem Mikrofluidikaufbau integriert. In letzterem konnten durch einen im Vergleich zur Adsorption auf Gold deutlich unterschiedlichen Reflektivitäts-Zeit-Verlauf weitere Hinweise auf die kovalente Anbindung an das Maleimid gesammelt werden.

*p*-Aminophenyl-funktionalisiertes Graphen wurde sowohl mit *p*-Nitrobenzoesäure (NBA), als auch verschiedenen Quantum Dots modifiziert und die so erhaltenen Schichten transferiert. Die erfolgreiche Anbindung von NBA und der nachfolgende Transfer wurden durch den Nachweis der Amid-I-Bande bestätigt. Mit der Anbindung von Quantum Dots wurden vergleichsweise große Objekte kovalent an die Graphenoberfläche gebunden und anschließend mit dem Graphen transferiert. Das Vorhandensein der gebundenen Quantum Dots wurde durch Photolumineszenz-Spektroskopie nachgewiesen. Durch die kovalente Anbindung, gepaart mit dem flexiblen Transfer, eröffnen sich neue Möglichkeiten zur Immobilisierung von Enzymen und anderen Biomolekülen.

Abschließend wurde das Potenzial des Transfers funktioneller Graphenschichten unter Beweis gestellt. MP-funktionalisierte Graphenschichten wurden mit Peptidnukleinsäure modifiziert. Durch simplen Transfer dieses Schichtstapels auf ein vorkontaktiertes Substrat konnte ein resistiver DNA-Sensor konstruiert werden. Derart hergestellte Sensorelemente zeigten eine hohe Selektivität gegenüber der mit der PNA komplementären DNA-Sequenz. Durchgeführte Experimente mit 1 b-mismatch DNA zeigten darüber hinaus eine erhöhte mismatch-Selektivität gegenüber vergleichbaren Sensoren.

## Literaturverzeichnis

- (1) Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E. *Carbon*. 2010, pp 2127–2150.
- (2) Duplock, E. J.; Scheffler, M.; Lindan, P. J. D. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (22), 225502–1.
- (3) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. *Solid State Commun.* **2008**, *146* (9–10), 351–355.
- (4) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321* (5887), 385–388.
- (5) Balandin, A.; Ghosh, S.; Bao, W. *Nano Lett.* **2008**, *8* (3), 902–907.
- (6) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. *Science (80-. )*. **2008**, *320* (5881), 1308–1308.
- (7) Troppenz, G. V. Wachstum und Charakterisierung von großflächigem Graphen, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2014.
- (8) Varghese, S. S.; Lonkar, S.; Singh, K. K.; Swaminathan, S.; Abdala, A. *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *218*, 160–183.
- (9) Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (9), 652–655.
- (10) Yuan, W.; Shi, G. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (35), 10078.
- (11) Singh, M.; Holzinger, M.; Tabrizian, M.; Winters, S.; Berner, N. C.; Cosnier, S.; Duesberg, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (8), 2800–2803.
- (12) Winters, S.; Berner, N. C.; Mishra, R.; Dümbgen, K. C.; Backes, C.; Hegner, M.; Hirsch, A.; Duesberg, G. S. *Chem. Commun.* **2015**.
- (13) Tu, W.; Lei, J.; Zhang, S.; Ju, H. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (35), 10771–10777.
- (14) Berner, N. C.; Winters, S.; Backes, C.; Yim, C.; Dümbgen, K. C.; Kaminska, I.; Mackowski, S.; Cafolla, A. A.; Hirsch, A.; Duesberg, G. S. *Nanoscale* **2015**, *7* (39), 16337–16342.
- (15) Criado, A.; Melchionna, M.; Marchesan, S.; Prato, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (37), 10734–10750.
- (16) Niyogi, S.; Bekyarova, E.; Hong, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (19), 2487–2498.
- (17) Steenackers, M.; Gigler, A. M.; Zhang, N.; Deubel, F.; Seifert, M.; Hess, L. H.; Lim, C. H. Y. X.; Loh, K. P.; Garrido, J. A.; Jordan, R.; Stutzmann, M.; Sharp, I. D. *J.*



- Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (27), 10490–10498.
- (18) Sarkar, S.; Bekyarova, E.; Niyogi, S.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (10), 3324–3327.
- (19) Rösicke, F.; Gluba, M. A.; Hinrichs, K.; Sun, G.; Nickel, N. H.; Rappich, J. *Electrochem. commun.* **2015**, *57*, 52–55.
- (20) Neubert, T. J.; Rösicke, F.; Sun, G.; Janietz, S.; Gluba, M. A.; Hinrichs, K.; Nickel, N. H.; Rappich, J. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *392*, 975–980.
- (21) Delamar, M.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Saveant, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 5883–5884.
- (22) Pinson, J.; Podvorica, F. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34* (5), 429–439.
- (23) Bélanger, D.; Pinson, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3995–4048.
- (24) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669.
- (25) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102* (30), 10451–10453.
- (26) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* (80-. ). **2009**, *324* (5932), 1312–1314.
- (27) Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (23), 8264.
- (28) Brownson, D. A. C.; Kampouris, D. K.; Banks, C. E. *Graphene electrochemistry: fundamental concepts through to prominent applications*, 2012; Vol. 41.
- (29) Brownson, D. A. C.; Banks, C. E. *Analyst* **2010**, *135* (11), 2768–2778.
- (30) Obraztsov, A. N.; Obraztsova, E. A.; Tyurnina, A. V.; Zolotukhin, A. A. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (10), 2017–2021.
- (31) McLellan, R. B. *Scr. Metall.* **1969**, *3* (6), 389–392.
- (32) Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. *Nano Lett.* **2008**, *8* (2), 565–570.
- (33) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. Il; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (8), 574–578.
- (34) Troppenz, G. V.; Gluba, M. A.; Kraft, M.; Rappich, J.; Nickel, N. H. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (21), 214312.
- (35) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim,

- P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457* (7230), 706–710.
- (36) Kim, K.; Lee, Z.; Regan, W.; Kisielowski, C.; Crommie, M. F.; Zettl, A. *ACS Nano* **2011**, *5* (3), 2142–2146.
- (37) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rep.* **2009**, *473* (5–6), 51–87.
- (38) A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G. F. D. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2011.
- (39) Gavryushin, V. 2013.
- (40) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (18), 187401.
- (41) Rösicke, F. Kovalente Modifikation von großflächigem Graphen (M.Sc. Thesis), Humboldt-Universität zu Berlin, 2014.
- (42) Davies, T. J.; Moore, R. R.; Banks, C. E.; Compton, R. G. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *574* (1), 123–152.
- (43) Davies, T. J.; Hyde, M. E.; Compton, R. G. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44* (32), 5121–5126.
- (44) Valota, A. T.; Kinloch, I. A.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C.; Eckmann, A.; Hill, E. W.; Dryfe, R. A. W. *ACS Nano* **2011**, *5* (11), 8809–8815.
- (45) Robinson, R. S.; Sternitzke, K.; McDermott, M. T.; McCreery, R. L. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (8), 2412.
- (46) Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 26–41.
- (47) Koehler, F. M.; Jacobsen, A.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Stark, W. J. *Small* **2010**, *6* (10), 1125–1130.
- (48) Bekyarova, E.; Sarkar, S.; Niyogi, S.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2012**, *45* (15), 154009.
- (49) Jiang, D.; Sumpter, B. G.; Dai, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (47), 23628–23632.
- (50) Zhu, H.; Huang, P.; Jing, L.; Zuo, T.; Zhao, Y.; Gao, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (5), 2063.
- (51) Paulus, G. L. C.; Wang, Q. H.; Strano, M. S. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (1), 160–170.
- (52) Wedler, G. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4th ed.; Wiley-VCH: Weinheim,

- 1997.
- (53) Atkins, P. W.; Paula, J. de. *Physikalische Chemie*, 4. Auflage.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
- (54) Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4. Auflage.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (55) Zanello, P. *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge (UK), 2003.
- (56) Hurley, B. L.; McCreery, R. L. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (5), B252.
- (57) Chamoulaud, G.; Bélanger, D. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (20), 7501–7507.
- (58) Chaussé, A.; Chehimi, M. M.; Karsi, N.; Pinson, J.; Podvorica, F.; Vautrin-UI, C. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (1), 392–400.
- (59) Podvorica, F. I.; Combellas, C.; Delamar, M.; Kanoufi, F. A. A.; Pinson, J. In *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*; American Chemical Society, 2006; pp 697–702.
- (60) Rappich, J.; Hartig, P.; Nickel, N. H.; Sieber, I.; Schulze, S.; Dittrich, T. In *Microelectronic Engineering*; 2005; Vol. 80, pp 62–65.
- (61) Zhang, X.; Tretjakov, A.; Hovestaedt, M.; Sun, G.; Syritski, V.; Reut, J.; Volkmer, R.; Hinrichs, K.; Rappich, J. *Acta Biomater.* **2013**, *9* (3), 5838–5844.
- (62) Kanyong, P.; Sun, G.; Rösicke, F.; Syritski, V.; Panne, U.; Hinrichs, K.; Rappich, J. *Electrochem. commun.* **2015**, *51*, 103–107.
- (63) Gooding, J. J. *Electroanalysis* **2008**, *20* (6), 573–582.
- (64) Harper, J. C.; Polsky, R.; Wheeler, D. R.; Lopez, D. M.; Arango, D. C.; Brozik, S. M. *Langmuir* **2009**, *25* (5), 3282–3288.
- (65) Mahouche-Chergui, S.; Gam-Derouich, S.; Mangeney, C.; Chehimi, M. M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 4143–4166.
- (66) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (27), 8576–8577.
- (67) Zhang, X.; Rösicke, F.; Syritski, V.; Sun, G.; Reut, J.; Hinrichs, K.; Janietz, S.; Rappich, J. *Z. Phys. Chem.* **2014**, *228* (4–5), 557–573.
- (68) Rösicke, F.; Sun, G.; Neubert, T.; Janietz, S.; Hinrichs, K.; Rappich, J. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28* (9), 94004.
- (69) Laforgue, A.; Addou, T.; Bélanger, D. *Langmuir* **2005**, *21* (15), 6855–6865.

- (70) Nielsen, L. T.; Vase, K. H.; Dong, M.; Besenbacher, F.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (7), 1888–1889.
- (71) Michael, A. *J. für Prakt. Chemie* **1887**, *35* (1), 349–356.
- (72) Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organische Chemie*, 4th ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005.
- (73) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539.
- (74) Nair, D. P.; Podgórski, M.; Chatani, S.; Gong, T.; Xi, W.; Fenoli, C. R.; Bowman, C. N. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society January 14, 2014, pp 724–744.
- (75) Lowe, A. B. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (1), 17–36.
- (76) Fasold, H.; Klappenberger, J.; Meyer, C.; Remold, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1971**, *10* (11), 795–801.
- (77) Belleau, B.; Malek, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (6), 1651–1652.
- (78) Zhang, X.; Sun, G.; Hinrichs, K.; Janietz, S.; Rappich, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (39), 12427–12429.
- (79) Joullié, M. M.; Lassen, K. M. *Arkivoc* **2010**, *2010* (viii), 189–250.
- (80) Valeur, E.; Bradley, M. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (2), 606–631.
- (81) Papadopoulos, S.; Jürgens, K. D.; Gros, G. *Biophys. J.* **2000**, *79* (4), 2084–2094.
- (82) Yoffe, A. D. *Adv. Phys.* **1993**, *42* (2), 173–262.
- (83) Wise, F. W. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (11), 773–780.
- (84) Grabarek, Z.; Gergely, J. *Anal. Biochem.* **1990**, *185* (1), 131–135.
- (85) Fischer, M. J. *Methods Mol. Biol.* **2010**, *627*, 55–73.
- (86) Sheehan, J. C.; Cruickshank, P. A.; Boshart, G. L. *J. Org. Chem.* **1961**, *26* (7), 2525–2528.
- (87) Montalbetti, C. A. G. N.; Falque, V. *Tetrahedron* **2005**, *61* (46), 10827–10852.
- (88) Raman, C.; Krishnan, K. *Nature* **1928**, *121*, 501–502.
- (89) Ferrari, A. C. *Solid State Commun.* **2007**, *143* (1–2), 47–57.
- (90) Rösicke, F.; Gluba, M. A. *Nachr. Chem.* **2015**, *63*, 1014–1016.
- (91) Günzeler, H.; Gremlich, H.-U. *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, 4th ed.; Wiley-

- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
- (92) Sun, G.; Rosu, D. M.; Zhang, X.; Hovestädt, M.; Pop, S.; Schade, U.; Aulich, D.; Gensch, M.; Ay, B.; Holzhütter, H.-G.; Zahn, D. R. T.; Esser, N.; Volkmer, R.; Rappich, J.; Hinrichs, K. *Phys. Status Solidi* **2010**, *247* (8), 1925–1931.
- (93) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2007.
- (94) Röseler, A. *Infrared Spectroscopic Ellipsometry*, Akademie-Verlag: Berlin, 1990.
- (95) Rösicke, F. Vereinfachte Funktionalisierung von Goldoberflächen mit in-situ generierten Diazoniumkationen, B.Sc. Thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2012.
- (96) Furchner, A. Spectroscopic infrared ellipsometry on functional polymer films, Technische Universität Berlin, 2014.
- (97) Hinrichs, K.; Eichhorn, K. J.; Ertl, G.; Mills, D. L.; Lüth, H. *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Springer Berlin Heidelberg, 2014; Vol. 52.
- (98) Dazzi, A.; Saunier, J.; Kjoller, K.; Yagoubi, N. *Int. J. Pharm.* **2015**, *484* (1–2), 109–114.
- (99) Lu, F.; Jin, M.; Belkin, M. A. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (4), 307–312.
- (100) Anasys Instruments Corporation ([www.anasysinstruments.com/nanoIR2](http://www.anasysinstruments.com/nanoIR2)) (accessed Dec 12, 2016).
- (101) Banica, F.-G. *Chemical Sensors and biosensor : fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2012.
- (102) Nagel, B.; Dellweg, H.; Gierasch, L. M. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64* (1), 143–168.
- (103) Thévenot, D. R.; Toth, K.; Durst, R. A.; Wilson, G. S. *Biosens. Bioelectron.* **2001**, *16* (1–2), 121–131.
- (104) Clark, L. C.; Lyons, C. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1962**, *102* (1), 29–45.
- (105) Egholm, M.; Buchardt, O.; Christensen, L.; Behrens, C. *Nature* **1993**, *365*, 566–568.
- (106) Wang, J. *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13* (7–8), 757–762.
- (107) Mateo-Mart, E.; Pradier, C.-M. In *Intelligent and Biosensors*, InTech, 2010.
- (108) Dong, X.; Shi, Y.; Huang, W.; Chen, P.; Li, L.-J. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (14), 1649–1653.
- (109) Zheng, C.; Huang, L.; Zhang, H.; Sun, Z.; Zhang, Z.; Zhang, G.-J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (31), 16953–16959.

- (110) Harper, J. C.; Polsky, R.; Wheeler, D. R.; Brozik, S. M. *Langmuir* **2008**, *24* (5), 2206–2211.
- (111) Becker, H. G. O.; Grossmann, K. *J. für Prakt. Chemie* **1990**, *332* (2), 241–250.
- (112) Gluba, M. A.; Amkreutz, D.; Troppenz, G. V.; Rappich, J.; Nickel, N. H. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (7), 73102.
- (113) *Handbook of Optical Constants of Solids*; Palik, E. D., Ed.; Academic Press, Inc., 1985.
- (114) Kibena, E.; Marandi, M.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K.; Jensen, B. B. E.; Mortensen, A. B.; Lillethorup, M.; Kongsfelt, M.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *Electroanalysis* **2014**, *26* (12), 2619–2630.
- (115) Mooste, M.; Kibena, E.; Kozlova, J.; Marandi, M.; Matisen, L.; Niilisk, A.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. *Electrochim. Acta* **2015**, *161*, 195–204.
- (116) Bissett, M. A.; Tsuji, M.; Ago, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (6), 3152–3159.
- (117) Farquhar, A. K.; Dykstra, H. M.; Waterland, M. R.; Downard, A. J.; Brooksby, P. A. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (14), 7543–7552.
- (118) Rösicke, F.; Gluba, M. A.; Shaykhutdinov, T. *under Consid.* **2017**.
- (119) Weber, J. W.; Calado, V. E.; van de Sanden, M. C. M. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (9), 91904.
- (120) Kratz, C.; Rösicke, F.; Oates, T. W. H.; Rappich, J.; Hinrichs, K. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *submitted*.
- (121) Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *Langmuir* **1994**, *10* (9), 3315–3322.
- (122) Ulman, A.; Kang, J. F.; Shnidman, Y.; Liao, S.; Jordan, R.; Choi, G.-Y.; Zaccaro, J.; Myerson, A. S.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Fleischer, C. *Rev. Mol. Biotechnol.* **2000**, *74* (3), 175–188.
- (123) Pinchas, S.; Samuel, D.; Silver, B. L. *Spectrochim. Acta* **1964**, *20* (2), 179–185.
- (124) Hwang, M. T.; Landon, P. B.; Lee, J.; Choi, D.; Mo, A. H.; Glinsky, G.; Lal, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113* (26), 7088–7093.

## Verwendete Abkürzungen

|         |   |
|---------|---|
| (G)FET  | (Graphen)Feldeffekttransistor   |
| (ss)DNA | (single strand) deoxyribonucleic acid, (Einzelstrang-) Desoxyribonukleinsäure |
| (ss)PNA | (single strand) peptide nucleic acid, (Einzelstrang-) Peptidnukleinsäure      |
| AFM     | atomic force microscopy, Rasterkraftmikroskopie                               |
| AFM-IR  | Infrarot-gekoppelte Rasterkraftmikroskopie                                    |
| AP      | <i>p</i> -Aminophenyl   |
| APDT    | <i>p</i> -Aminophenyldiazoniumtetrafluoroborat                                |
| arb.u.  | arbitrary units, willkürliche Einheiten                                       |
| cDNA    | complementary DNA, komplementäre DNA  |
| CVD     | chemical vapour deposition, Chemische Gasphasenabscheidung                    |
| DFT     | Dichtefunktionaltheorie   |
| EDC     | 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid                                  |
| EEDQ    | N-ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin                                 |
| HOPG    | highly ordered pyrolytic graphite, hochgeordnetes pyrolytisches Graphit       |
| IRSE    | Infrarotspektroskopische Ellipsometrie  |
| MP      | <i>p</i> -(N-Maleimido)phenyl   |
| MPDT    | <i>p</i> -(N-Maleimido)phenyldiazoniumtetrafluoroborat                        |
| NBA     | <i>p</i> -Nitrobenzoesäure  |
| NBM     | <i>p</i> -Nitrobenzylmercaptan  |
| NHS     | N-Hydroxysuccinimid   |
| PBS     | Phosphatgepufferte Salzlösung   |
| PTFE    | Polytetrafluoroethylen  |
| QD      | Quantum Dot   |
| sccm    | Standardkubikzentimeter   |

## Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 2.1(a): Schematische Darstellung eines Graphen-Kristalls im realen Raum und (b) im inversen Raum. ....                       | 8  |
| Abbildung 2.2(a): Graphische Darstellung der Elektronen-Dispersionsrelation in der ersten Brillouin-Zone. (b): Der Dirac-Kegel.....    | 8  |
| Abbildung 2.3: Schema eines Graphenkristalls.....  | 9  |
| Abbildung 2.4: Schematische Abbildung möglicher Defekte in Graphen. ....   | 10 |
| Abbildung 2.5: Spannungs-Zeit-Verlauf der Cyclovoltammetrie. ....  | 12 |
| Abbildung 2.6: Cyclovoltammogramm.....   | 12 |
| Abbildung 2.7: Mechanismus der elektrochemischen Reduktion von Diazoniumkationen. Box: in dieser Arbeit verwendete Substituenten. .... | 15 |
| Abbildung 2.8: Anionischer Ketten-Mechanismus der Michael-Addition eines Thiols an eine Maleimidgruppe. ....                           | 18 |
| Abbildung 2.9: Strukturen der Crosslinker BS3, EEDQ und EDC. ....  | 19 |
| Abbildung 2.10: Reaktionsschema von NBA (8) mit EEDQ (6).....  | 20 |
| Abbildung 2.11: Schema der Anbindung von NBA an AP/Gr-Oberfläche via gemischtem Kohlensäureanhydrid (9).....                           | 20 |
| Abbildung 2.12: Schema der Anbindung von COOH-modifizierten Quantum Dots (Kugel) an AP/Gr-Oberflächen mittels EDC/NHS.....             | 22 |
| Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der den charakteristischen Banden zugrundeliegenden Streuprozesse.....                        | 24 |
| Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der IRSE.....   | 25 |
| Abbildung 2.15: Schematischer Aufbau eines AFM-IR in Top-Side-Beleuchtungs-Konfiguration. ....   | 28 |
| Abbildung 2.16: Ausschnitte aus den Strukturen von (a) DNA und (b) PNA.....  | 32 |
| Abbildung 3.1: Schema des Nitrocellulose-basierten Graphentransfers. ....  | 38 |
| Abbildung 3.2: Beispielhafte Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Gold-Inselfilms.   | 39 |



|  |    |
|--|----|
| Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der elektrochemischen Funktionalisierung von Graphen auf Kupfer, sowie des nachfolgenden Transfers auf das Au/Si-Substrat.....   | 46 |
| Abbildung 4.2: Cyclovoltammogramm der Reduktion von MPDT auf Graphen.....  | 47 |
| Abbildung 4.3: $\tan \Psi$ -Spektren des MP-modifizierten Graphens.....  | 48 |
| Abbildung 4.4: Ausschnitte aus den gemessenen Spektren, vor (a) und nach (b) dem Transfer der MP/Gr-Schicht von Cu auf Au/Si.....  | 49 |
| Abbildung 4.5: Raman-Spektren von MP/Gr-Schichten auf Cu, sowie auf SiO <sub>2</sub> , Au/Si und PTFE transferiert.....  | 50 |
| Abbildung 4.6 (a): Topologie-Map einer Gr/Au*/Si-Oberfläche. (b): Topologie-Map einer MP/Gr/Au*/Si-Oberfläche.....   | 52 |
| Abbildung 4.7 (a): AFM-IR-Map des Bereichs aus Abbildung 4.6. (b): Mikro-IR-Spektren vom Riss-Bereich und der Graphenfläche.....   | 53 |
| Abbildung 4.8(a): Position der Kontrollspektren. (b) Normierte Einzelspektren und daraus bestimmter Mittelwert.....  | 54 |
| Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Addition eines Thiols an die MP-Gr-Schicht, sowie des nachfolgenden Transfers auf einen Gold-Inselfilm.....                  | 56 |
| Abbildung 4.10: $\tan \Psi$ -Spektren von MP/Gr/Au*/Si und NBM/MP/Gr/Au*/Si . ....   | 57 |
| Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Transfers auf das Mikrofluidiksubstrat und anschließender Addition von NBM.....   | 58 |
| Abbildung 4.12: Auf die Ausgangsreflektivität normierte Reflektivität.....   | 58 |
| Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der Anbindung einer Carbonsäure an die AP/Gr-Schicht, sowie des nachfolgenden Transfers auf ein SiO <sub>2</sub> -Substrat..... | 60 |
| Abbildung 4.14: Cyclovoltammogramm der Reduktion von APDT.. ....   | 61 |
| Abbildung 4.15: $\tan \Psi$ -Spektren der AP/Gr/Cu-Schicht, diese modifiziert mit NBA (blau) und weiter auf SiO <sub>2</sub> transferiert. ....                          | 62 |
| Abbildung 4.16: Photolumineszenz-Spektren von Quantum Dots (QD <sup>540</sup> ) in ACN und auf AP-Graphen immobilisierten. ....  | 64 |
| Abbildung 4.17: Photolumineszenz-Spektren der QuantenDot-Lösung und der auf AP-Graphen immobilisierten QuantenDots QD <sup>630</sup> . ....                              | 65 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 4.18: (a) $\tan \Psi$ -Spektrum der QD <sup>630</sup> /AP/Gr/SiO <sub>2</sub> -Oberfläche, referenziert auf SiO <sub>2</sub> (b) $\tan \Psi$ -Spektrum eines getrockneten QD <sup>630</sup> -Tropfens auf Gold. ....                                  | 66 |
| Abbildung 4.19(a): $\tan \Psi$ -Spektren von der MP/Gr-Schichten vor und nach erfolgter Michael-Addition (b): Auf eine SiO <sub>2</sub> -Oberfläche referenziertes $\tan \Psi$ -Spektrum des auf SiO <sub>2</sub> transferierten PNA/MP/Gr-Schichtstapels. .... | 67 |
| Abbildung 4.20(a): AFM-Map der untersuchten PNA/MP/Gr/Au-Schicht. AFM-IR-Maps mit Anregung bei (b) 1657 cm <sup>-1</sup> und (c) 1720 cm <sup>-1</sup> . (d) Kontrollspektren von in (b) designierten Stellen. ....   | 68 |
| Abbildung 4.21(a): Ausschnitt aus der Topologie-Karte (b): Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie. ....  | 69 |
| Abbildung 4.22: Hergestellter Chip mit mehreren Sensorelementen, schematische Darstellung eines Sensorelements. ....  | 70 |
| Abbildung 4.23: Auswertung der Versuche mit 2 Chips mit insgesamt 13 getesteten Sensorelementen. ....   | 71 |

## Publikationsliste

- [1]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Timur Shaykhutdinov, Guoguang Sun, Christoph Kratz, Jörg Rappich, Karsten Hinrichs, Norbert H. Nickel, "Functionalization of any substrate using covalently functionalized large area CVD graphene.", *Chem.Comm.*, **2017**, under review
- [2]. F. Rösicke, G. Sun, T. Neubert, S. Janietz, K. Hinrichs and J. Rappich, "Electrochemical functionalization of Au by aminobenzene and 2-aminotoluene", *J. Phys. Condens. Matter*, **2016**, 28, 94004.
- [3]. F. Rösicke and M. A. Gluba, "Auf dem Weg zum graphenbasierten Sensor", *Nachr. Chem.*, **2015**, 62, 1014–1016.
- [4]. F. Rösicke, M. A. Gluba, K. Hinrichs, G. Sun, N. H. Nickel and J. Rappich, "Quantifying the electrochemical maleimidation of large area graphene", *Electrochem. commun.*, **2015**, 57, 52–55.
- [5]. T. J. Neubert, F. Rösicke, G. Sun, S. Janietz, M. A. Gluba, K. Hinrichs, N. H. Nickel and J. Rappich, "Functionalization of gold and graphene electrodes by p-maleimido-phenyl towards thiol-sensing systems investigated by EQCM and IR ellipsometric spectroscopy", *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, 392, 975–980.
- [6]. P. Kanyong, G. Sun, F. Rösicke, V. Syritski, U. Panne, K. Hinrichs and J. Rappich, "Maleimide functionalized silicon surfaces for biosensing investigated by in-situ IRSE and EQCM", *Electrochem. commun.*, **2015**, 51, 103–107.
- [7]. X. Zhang, F. Rösicke, V. Syritski, G. Sun, J. Reut, K. Hinrichs, S. Janietz and J. Rappich, "Influence of the Para-Substituent of Benzene Diazonium Salts and the Solvent on the Film Growth During Electrochemical Reduction", *Zeitschrift für Phys. Chemie*, **2014**, 228, 557–573.

## Konferenzbeiträge

- [1]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Guoguang Sun, Karsten Hinrichs, Jörg Rappich, and Norbert Nickel, “Covalent modification of large area monolayer graphene towards biosensing.” **Vortrag**, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2015, Berlin
- [2]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Karsten Hinrichs, Guoguang Sun, Norbert H. Nickel, Jörg Rappich, „Electrochemical Maleimidation of Graphene quantified by QCM and vibrational spectroscopies”, Vortrag, European Graphene Forum 2015, Stockholm, Schweden
- [3]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Norbert H. Nickel, Jörg Rappich, „Kovalent funktionalisiertes Graphen als selektives Material für Biosensoren“, **eingeladener Vortrag**, 2. Workshop Graphenschichten: Werkstoffanwendungen, 2016, Dresden
- [4]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Guoguang Sun, Karsten Hinrichs, Jörg Rappich, Norbert Nickel, „Transfer of covalently modified large area graphene”, **Vortrag**, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2016, Regensburg
- [5]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Christoph Kratz, Timur Shaykhutdinov, Norbert H. Nickel, Jörg Rappich, Karsten Hinrichs, “Transfer and characterization of covalently modified large area graphene”, **Vortrag**, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2017, Dresden
- [6]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Guoguang Sun, Karsten Hinrichs, Jörg Rappich, Norbert Nickel, „Covalent modification of large area monolayer graphene towards biosensing.”, **Poster**, Graphene 2015, Bilbao, Spanien
- [7]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Guoguang Sun, Karsten Hinrichs, Jörg Rappich, Norbert Nickel, „Transfer of Electrochemically Amino-functionalized Large Area Graphene”, **Poster**, Graphene 2016, Genua, Italien – **Prämiertes Poster**
- [8]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Guoguang Sun, Timur Shaykhutdinov, Karsten Hinrichs, Jörg Rappich, and Norbert Nickel, “Characterization of pre-transfer functionalized graphene”, **Poster**, Graphene Canada 2016, Montréal, Kanada
- [9]. Felix Rösicke, Christoph Kratz, Timur Shaykhutdinov, Jörg Rappich, Karsten Hinrichs, “Functionalization of SEIRA templates for biosensing”, **Poster**, ICSE 2016, Berlin

- [10]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Guoguang Sun, Karsten Hinrichs, Silvia Janietz, Vitali Syritski, Norbert H. Nickel, Jörg Rappich, “Electrochemical Surface Functionalization Towards Biosensing Investigated by Infrared Spectroscopic Ellipsometry and EQCM”, **Poster**, ICSE 2016, Berlin
- [11]. Felix Rösicke, Tilmann Neubert, Guoguang Sun, Karsten Hinrichs, Silvia Janietz, Jörg Rappich, „Electrochemical Functionalization of Au Surfaces by Amino Groups via the Diazonium Route”, **Poster**, ICSE 2016, Berlin
- [12]. Felix Rösicke, Marc A. Gluba, Timur Shaykhutdinov, Guoguang Sun, Jörg Rappich, Karsten Hinrichs, Norbert H. Nickel, “Functionalization of arbitrary substrates for biosensing applications using large area CVD graphene.”, **Poster**, Graphene 2017, Barcelona, Spanien



# Danksagung

In ganz besonderem Maße bedanke ich mich bei den Herren Prof. Dr. Christoph Arenz und Dr. Karsten Hinrichs für die Betreuung und Begutachtung dieser Dissertationsschrift. Ebenso danke ich Prof. Dr. Klaus Rademann für seine sofortige Bereitschaft, das dritte Gutachten für diese Arbeit zu erstellen.

Ich danke SALSA – School of Analytical Sciences Adlershof für die Finanzierung dieses Promotionsvorhabens durch das mir gewährte Promotionsstipendium.

Ich danke meinen Kollegen am ISAS Berlin, Dr. Guoguang Sun und Dr. Karsten Hinrichs für Ihre IRSE-Messungen und damit durchgeführten optischen Simulationen, Timur Shaykhutdinov für die beeindruckenden Einsichten, welche mittels AFM-IR gewonnen wurden, Christoph Kratz für seine Fähigkeiten in der Mikrofluidik-Konstruktion und allen für ihre großartige Ausdauer, mir die jeweiligen physikalischen Hintergründe zu erklären.

Ich danke meinen Kollegen am Helmholtz-Zentrum Berlin, ganz besonders einem ehemaligen, Dr. Marc Gluba, der mich die Grundlagen der Graphen-Herstellung und Raman-Spektroskopie lehrte und ohne den diese Arbeit auch künstlerisch sicher nicht so ausgesehen hätte. Ich danke Dr. Jörg Rappich, der all meine Jahre am HZB die Messlatte für meine zukünftigen Vorgesetzten unwahrscheinlich hoch angesetzt hat. Prof. Dr. Norbert Nickel danke ich für seine Unterstützung während dieser und vergangener Abschlussarbeiten. Dankbar bin ich ebenfalls Dr. Vitali Söritsky für meine Betreuung während meiner Zeit in Estland. Ich danke meinen (ehemaligen) Doktoranden-(Leidens)genossen Felix, Jessica, Lukas, Oleksandra, Nicole und Matthias, mit denen die Wirren dieses Vorhabens – Promotion – doch mehr als nur erträglich waren. Meinem Masterand Tilmann gilt großer Dank. So sorgte die Arbeit mit ihm nicht nur für jede Menge Erheiterung, sondern erinnerte mich doch nicht nur einmal daran, die Ansprüche, welche ich an die Arbeit anderer habe, auch in meiner eigenen zu erfüllen. Auch den restlichen Mitarbeitern des AK Nickel sowie des Instituts EE-IS danke ich für die Unterstützung, die ich in den letzten sieben Jahren erhalten habe: John, Victor, Martin, Thomas und Andreas. Besonders sei Marion Krusche an dieser Stelle gedankt, für Ihre herausragende Hilfe beim unermüdlichen Kampf gegen bürokratische Windmühlen.

Ich danke auch meinen großen und kleinen Lebensrettern von Cha-Wi, die mir auf zahlreichen Bahnen und schönen Wettkämpfen genug Zerstreuung und Ablenkung ermöglicht haben.

Schlussendlich gilt mein größter Dank meiner Familie. Meiner Mutter Katrin, die mir den Ehrgeiz gab, immer noch ein bisschen besser sein zu wollen als ich es bin. Meinem Vater Wolfram, der mich dazu brachte, bei diesem Vorhaben die nötige Sorgfalt walten zu lassen, um nicht alles zweimal machen zu müssen. Meiner Freundin Stephanie, die mir in allen Höhen und Tiefen zur Seite stand. Meinen Großmüttern Edeltraud und Jutta, die mich gefördert haben wo nötig und aufgeheitert haben wo möglich. Meinem Großvater Hans-Ulrich, der mir gezeigt hat, dass ein bisschen Entspannung guter Leistung zuträglich ist. Abschließend danke ich meinem Großvater Wilfried, mit dem ich so vieles teile und dem ich so viel mehr verdanke, als ich je in Worte fassen könnte.

Felix Rösicke

*Go to the edge of the cliff and jump off. Build your wings on the way down. – Ray Bradbury*





# Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 126/2014 am 18.11.2014 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Darüber hinaus versichere ich, mich nicht anderweitig um einen Doktorgrad beworben zu haben, oder einen Doktorgrad zu besitzen. Die dem Verfahren zu Grunde liegende Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin habe ich zur Kenntnis genommen.

Berlin, den

---

Felix Rösicke

